

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАЗУР Ольга Сергіївна

УДК 535+546.47:221.1:650

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 _____ О.С. Мазур

Науковий керівник: Магунов Ігор Робертович,
кандидат хімічних наук

Одеса – 2018

АНОТАЦІЯ

Мазур О.С. Взаємодія в системах $ZnS(ZnO) - Ln_2S_3(LnSF)$: фазовий склад та оптичні властивості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

В роботі запропоновано вирішення важливої науково-технічної задачі – покращення оптичних і експлуатаційних характеристик оптичного матеріалу на основі сульфїду Цинку, що широко використовується для отримання інтерференційних тонкоплівкових покриттів, шляхом модифікації матеріалу сульфїдами й сульфофторидами деяких лантанїдів.

Виходячи з термодинамічної оцінки і застосовуючи принципи кислотності-основності і м'якості-жорсткості, спрогнозовано і обґрунтовано можливість перебігу реакцій подвійного обміну між оксидом Цинку та сульфїдами (сульфофторидами) лантанїдів, що призводять до утворення сульфїду Цинку та відповідного оксосульфїду (оксофториду) лантанїду.

Методами РФА, ДТА, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ спектроскопії пропускання, хімічного аналізу показано, що при високих температурах (700-900°C) відбувається обмінна реакція між оксидними сполуками Цинку (переважно оксиду Цинку) та сульфїдами Ln_2S_3 і сульфофторидами лантанїдів $LnSF$ (де $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm$) з утворенням сульфїду Цинку і відповідного оксосульфїду або оксофториду лантанїду.

Показано, що взаємодія оксиду Цинку з $LnSF$ розпочинається при нижчих температурах, ніж для відповідного сульфїду (наприклад, 550°C для $SmSF$ і 725°C для Sm_2S_3). При 1100°C і часі прожарювання 3-6 год. реакція обміну відбувається повністю.

Оптимізовано умови синтезу сульфотригідів деяких лантанідів з сульфідів і фторидів лантанідів. Взаємодія між Ln_2S_3 та LnF_3 розпочинається при температурі близько 600°C та закінчується при температурі приблизно 900°C , а отримані сполуки LnSF стабільні до 1100°C . Запропоновано оптимальні параметри отримання сульфотригідів лантанідів – температура $900\text{-}1000^\circ\text{C}$, час прожарювання 3-6 год. у вакуумованих кварцових ампулах.

Для ідентифікації фазового складу складних систем (Zn-Ln-O-S-F) було синтезовано та досліджено деякі оксосульфіди і оксофториди лантанідів, а також досліджено їх оптичні та електронні спектри. Візуально-політермічним методом вивчено процеси, що відбуваються в системі $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3(2:1)$ 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).

Уточнено фазову діаграму системи $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$. Діаграма системи – евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю компонентів в твердому стані. Виявлено тверді розчини на основі ZnS (до 2% мол. Gd_2S_3) та Gd_2S_3 (до 4% мол. ZnS).

Розроблено та запатентовано матеріал для інтерференційних покриттів на основі сульфиду Цинку, легованого сульфотригідом Лантану.

Оптимізовано склад композитних матеріалів для вакуумного випаровування на основі сульфиду Цинку, легованого сульфідами Гадолінію та Диспрозію (вміст сульфиду лантаніду до 19% мас.). Методом резистивного випаровування отримані тонкі плівки на основі модифікованого сульфиду Цинку, які мають значно кращі оптичні й експлуатаційні характеристики (0 група механічної міцності, низькі показники розсіювання і поглинання).

Ключові слова: оксид Цинку, сульфід Цинку, сульфіди і сульфотригіди лантанідів, обмінні реакції, тонкоплівкові покриття, оптичні та експлуатаційні властивості.

SUMMARY

Mazur O.S. Interaction in the ZnS(ZnO) – Ln₂S₃(LnSF) systems: phase composition and optical properties. – Qualification scientific article on privileges of the manuscript.

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

The paper proposes the solution of an important scientific and technical problem – improving the optical and operational characteristics of the optical material zinc sulfide, which is widely used to obtain interference thin film coatings by modifying the material with some sulfides and sulfofluorides of lanthanides.

Proceeding from the thermodynamic evaluation and applying the principles of acidity-basicity and softness-hardness, the possibility of the double-exchange reactions between zinc oxide and sulfides (sulfofluorides) of lanthanides leading to the formation of zinc sulfide is predicted and substantiated.

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.

It has been shown that the interaction of zinc oxide with LnSF starts at lower temperatures than for the corresponding sulfide (for example, 550°C for SmSF and 725°C for Sm₂S₃). At 1100°C and heating time 3-6 hours the exchange reaction proceeds completely.

The synthesis conditions of sulfofluorides of some lanthanides from sulfides and fluorides of lanthanides has been optimized. The interaction between Ln₂S₃ and LnF₃ begins at a temperature of about 600°C and ends at a temperature of about 900°C and the resulting LnSF compounds are stable to 1100°C. The optimal

parameters for the production of sulfofluorides of lanthanides are offered – the temperature is 900-1000°C, the heating time is 3-6 hours in vacuumed quartz ampoules.

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(2:1) 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).

The phase diagram of ZnS-Gd₂S₃ is precised. Diagram system is of the eutectic type with limited mutual solubility of the initial components in the solid state. Solid solutions based on ZnS (up to 2% mol. Gd₂S₃) and Gd₂S₃ (up to 4% mol. ZnS) are found.

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 (the content of lanthanide sulfide is up to 19% mass.). Using the method of resistive evaporation were obtained thin films based on modified zinc sulfide, which have considerably better optical and operational characteristics (0 group of mechanical strength, low scattering and absorption rates).

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

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Зінченко В.Ф. Особливості взаємодії ZnO з сульфохлоридами 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.
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. Мозгова, Г.І. Кочерба, **О.С. Мазур** // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – №1(5). – С. 89–98.
3. Зинченко 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.
4. Зинченко В.Ф. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий / В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова, В.Э. Чигринов, **О.С. Мазур**, Е.В. Тимухин, О.В. Мозговая, Г.И. Кочерба // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1(49). – С. 22–31.
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.
6. Патент України на винахід №101673 (51) МПК G02B 5/28. Матеріал для інтерференційних покриттів (варіанти) / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Тімухін Є.В., Мозгова 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. 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- XIII): Тези доп. – Івано-Франківськ, 2011. – Т. 2. – С. 166.
5. 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.
6. **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.

7. **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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. **Mazur O.S.** Identification and elimination of oxygen-containing impurities in film-forming material ZnS / O.S. Mazur, V.E. Chygrynov // XVII конференція молодих учених и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием: Тезисы конференции. – Одесса, 28 апреля – 1 мая 2015. – С. 38.

12. **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.
13. **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.
14. **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.

ЗМІСТ

| | C. |
|---|----|
| Анотація | 2 |
| Summary | 4 |
| Список публікацій здобувача | 6 |
| Зміст | 10 |
| Перелік умовних позначень, символів та термінів | 12 |
| Вступ | 13 |
| 1. Літературний огляд | 19 |
| 1.1 Структура та властивості сульфїду Цинку | 20 |
| 1.2 Способи синтезу сульфїду Цинку | 23 |
| 1.3 Область застосування і вимоги до оптичних виробів з ZnS | 30 |
| 1.4 Домішка ZnO в ZnS та її вплив на оптичні та механічні властивості матеріалу | 32 |
| 1.5 Сульфїди лантанїдів. Структура та властивості | 36 |
| 1.5.1 Хїмічні властивості сульфїдів лантанїдів | 41 |
| 1.5.2 Фїзичні властивості сульфїдів лантанїдів | 43 |
| 1.6 Сульфофториди лантанїдів | 45 |
| 1.6.1 Методи синтезу сульфофторидів лантанїдів | 46 |
| Висновки до розділу 1 | 48 |
| 2. Методи дослідження та реактиви | 50 |
| 2.1 Методи дослідження | 50 |
| 2.1.1 Термічний та термогравіметричний методи аналізу | 50 |
| 2.1.2 Спектроскопічні методи аналізу | 50 |
| 2.1.3 Рентгенівський фазовий аналіз | 52 |
| 2.1.4 Хїмічний аналіз | 53 |
| 2.1.5 Термічне випаровування у вакуумі | 57 |
| 2.1.6 Методи дослідження тонких оптичних плївок | 58 |
| 2.2 Реактиви | 58 |
| 2.3 Установка для термообробки зразків | 60 |
| 2.4 Отримання оптичних матеріалів | 62 |

| | |
|---|-----|
| | 11 |
| 3. Дослідження зразків ZnS та прогнозування процесів, що протікають в системах ZnS(ZnO)-Ln ₂ S ₃ (LnSF) | 64 |
| 3.1 Вивчення сульфїду Цинку, отриманого різними способами | 64 |
| 3.2 Синтез та вивчення сульфохторидів лантанїдів | 71 |
| 3.3 Термодинамічна оцінка можливості протікання реакцій | 78 |
| 3.4 Прогнозування процесів на основі «тріади» принципів обмінної реакції | 79 |
| Висновки до розділу 3 | 80 |
| 4. Вивчення взаємодії в системах ZnO-Ln ₂ S ₃ (LnSF) | 82 |
| 4.1 Взаємодія в системах ZnO-Ln ₂ S ₃ (де Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) | 84 |
| 4.1.1 Система ZnS(ZnO)-Dy ₂ S ₃ | 87 |
| 4.1.2 Система ZnO-La ₂ S ₃ | 91 |
| 4.1.3 Система ZnO-Nd ₂ S ₃ | 92 |
| 4.1.4 Система ZnO-Sm ₂ S ₃ | 94 |
| 4.1.5 Система ZnO-Gd ₂ S ₃ | 96 |
| 4.1.6 Система ZnO-Tm ₂ S ₃ | 97 |
| 4.2 Взаємодія в системах ZnO-LnSF (де Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) | 100 |
| 4.3 Фазові відношення в системі ZnS-Gd ₂ S ₃ | 114 |
| Висновки до розділу 4 | 116 |
| 5. Отримання ПУМ на основі сульфїду Цинку, модифікованого сульфїдами й сульфохторидами лантанїдів. Склад композитів. Дослідження тонкоплівкових покриттів | 118 |
| 5.1 Методи оцінки вмісту ZnO в ZnS | 120 |
| 5.2 Схема синтеза ПУМ на основі ZnS, легованого LaSF | 126 |
| 5.3 Композити на основі систем ZnS-Ln ₂ S ₃ (LnSF) | 127 |
| Висновки до розділу 5 | 129 |
| Висновки | 131 |
| Список використаних джерел | 133 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА ТЕРМІНІВ

| | |
|-----------|---|
| Ln | лантанід |
| РЗЕ | рідкісноземельний елемент |
| ПУМ | плівкоутворюючий матеріал |
| ІЧ | інфрачервоний |
| РФА | рентгенівський фазовий аналіз |
| СДВ | спектроскопія дифузного відбиття |
| ДВ | дифузне відбиття |
| ДТА | диференційно-термічний аналіз |
| ТА | термічний аналіз |
| ЕПВ | електронно-променево випаровування |
| F(R) | функція Кубелки-Мунка |
| n | показник заломлення світла |
| T | пропускання, % |
| λ | довжина хвилі, нм |
| H | ентальпія, кДж/моль |
| S | ентропія, Дж/моль·К |
| G | вільна енергія Гіббса, кДж/моль |
| C_p | теплоємність, Дж/моль·К |
| □ | вакансія в кристалічній решітці |
| КЧ | координаційне число |
| СВС | самопоширюваний високотемпературний синтез |
| CVD | Chemical Vapor Deposition (хімічне парофазне осадження) |
| НІР | High Temperature Isostatic Pressure (гаряче ізостатичне пресування) |
| Пр. гр. | просторова група |

ВСТУП

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, призми 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, зокрема, сульфід 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. 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.

Крім того, сульфіді і сульфофториди лантанідів, являючи собою напівпровідникові матеріали, самі по собі є об'єктами досліджень різноманітної спрямованості, а взаємодія їх з оксидними сполуками Цинку є цікавою з точки зору створення нових речовин з корисними характеристиками.

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 сульфиду Цинку з високими оптичними та експлуатаційними характеристиками шляхом зв'язування оксигенвмісних домішок за допомогою обмінних твердофазних реакцій з сульфідами і сульфофторидами лантанідів.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити наступні **задачі:**

- з'ясувати вплив оксигенвмісних домішок на властивості халькогенідних 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 лантанідів LnSF;

- визначити фазовий склад продуктів обмінних реакцій в системах ZnS-Ln₂S₃ (LnSF);

- визначити оптимальні умови зв'язування оксидних домішок в сульфіді Цинку добавками сульфідів і сульфофторидів лантанідів;

- випробувати ПУМ шляхом термічного випаровування у вакуумі, отримати тонкоплівкові покриття на основі легованого сульфиду 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 сульфотригідів лантанідів;
- вперше встановлено обмінну взаємодію між оксидом Цинку ZnO та сульфідами лантанідів складу Ln₂S₃ (де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) та ідентифіковано продукти взаємодії – ZnS і Ln₂O₂S;
- уточнено фазову діаграму стану системи ZnS-Gd₂S₃, 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 сульфиду Цинку за допомогою обмінної реакції з сульфідом Диспрозію та ідентифікації оксосульфиду Диспрозію Dy₂O₂S, що утворюється в результаті реакції, за допомогою спектроскопії дифузного відбиття;
- запропоновано загальний механізм мінімізації негативного впливу оксидних домішок в сульфіді Цинку шляхом спрямованого перетворення їх на термостабільні та хімічно малоактивні сполуки;
- отримано оптичні матеріали ZnS-Gd₂S₃ 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 сульфиду Цинку, та сульфідами (сульфотригідами) 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 $ZnS(ZnO) - Ln_2S_3(LnSF)$ (де $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm$). 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. Єр'оміним 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 роботи. 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 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.

Глава 1. Літературний огляд

Халькогеніди металів – це великий клас неорганічних сполук. Вони використовуються в електроніці, оптиці, в металургійній і лакофарбовій промисловості та інших галузях народного господарства [1-3]. Відомо близько 240 індивідуальних сульфідів різних елементів, з них природних сполук – близько 50, інші сульфідні фази отримані синтетично [1].

Сульфід Цинку є прозорим в широкій області спектру (від видимої до ІЧ) матеріалом, який застосовується в оптиці, зокрема у вигляді плівкоутворюючого матеріалу. ПУМ призначені для створення тонкошарових покриттів, які дозволяють змінювати оптичні, хімічні, електричні, механічні та інші властивості оптичних деталей. Вони являють собою таблетки, гранули, шматочки, булі, які методом термічного (резистивного або електронно-променевого) випаровування у вакуумі наносяться на деталі з кварцу, скла, оптичних пластмас. Такі функціональні покриття знаходять широке застосування в різних галузях сучасної техніки: у виробництві лазерів і лінз, різноманітних приладів оборонної техніки (тепловізори, прилади нічного бачення), у космічному приладобудуванні.

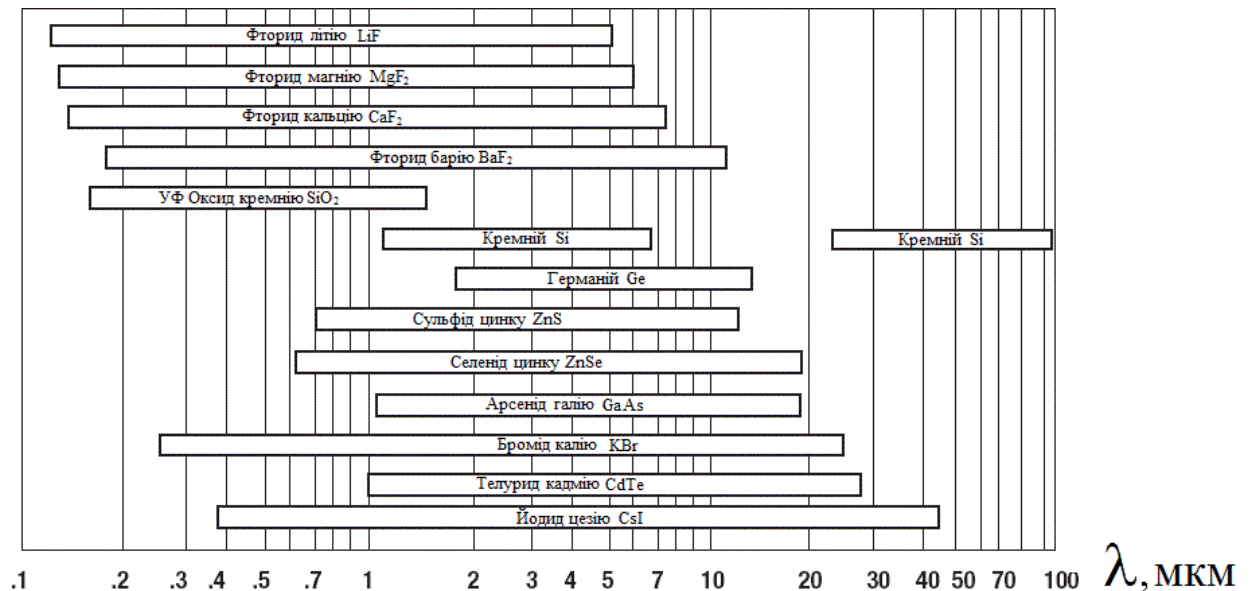


Рисунок 1.1 – Оптичні матеріали для ІЧ області спектру [4]

На рис. 1.1 представлено різноманітні оптичні матеріали для ІЧ області спектру, що дозволяють знайти необхідний матеріал для конкретної практичної мети. Вибір оптичного матеріалу залежить від діапазону довжин

хвиль застосування оптичної системи, необхідної продуктивності, прозорості, стійкості у робочому середовищі. Серед матеріалів, придатних для виготовлення прохідних елементів оптики у ІЧ області спектру, сульфід Цинку відрізняють високі механічні характеристики, що дозволяють йому витримувати термомеханічні удари; поступається ZnS за цим параметром тільки Германію, Кремнію і арсеніду Галію GaAs. Однак, ці матеріали не прозорі у видимому діапазоні і сильно поглинають у ІЧ області з підвищенням температури. Моноблоки ZnS є гарною заміною Германію, який не прозорий у видимому діапазоні, є дефіцитним і дорогим матеріалом, а наявність металевих властивостей створює екрануючий ефект для ряду хвиль частотного діапазону [5].

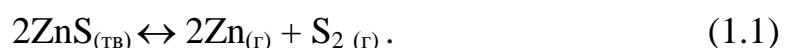
1.1 Структура та властивості сульфїду Цинку

Сульфїд Цинку, ZnS - це матеріал з високим показником заломлення ($n = 2,25-2,30$), він прозорий у широкому діапазоні довжин хвиль (0,37 - 14 мкм) і добре пропускає ІЧ випромінювання.

Стехіометричний склад ZnS відповідає 67,06% мас. Zn і 32,94% мас. S.

При звичайному тиску ZnS не плавиться. Під тиском 150 атм плавиться при 1850°C. При нагріванні до 1185°C возгоняється. Свіжоосаджений сульфїд Цинку добре розчиняється у сильних кислотах, при старінні поступово перетворюється у важкорозчинну речовину; не розчиняється у оцтовій кислоті, у розчинах лугів і аміаку. У вологому повітрі повільно окиснюється до сульфату Цинку. Розчинність у воді при кімнатній і підвищеній температурі дуже низька $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ моль/г, $PP=8 \cdot 10^{-26}$ [6]. Сульфїд Цинку може розчиняти у собі значну кількість гексагонального оксиду Цинку – до 1-1,5%. При введенні у твердий розчин 0,7% оксиду Цинку параметр кубічної решітки зменшується від 0,54093 до 0,54065 нм [7].

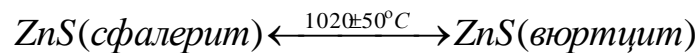
При підвищених температурах сульфїд Цинку сублімує з дисоціацією за схемою:



Температурна залежність теплоємності ZnS для інтервалу 0-900°C описується рівнянням:

$$c=12,81 + 0,95 \cdot 10^3 T - 1,946 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (1.2)$$

Для сульфїду Цинку відомі дві кристалічні модифікації з порівняно простими структурами: кубічною 3С (сфалерит) і гексагональною 2Н (вюртцит) [8], які пов'язані між собою енантіотропним переходом:



3С → 2Н перехід є поступовим і проходить через проміжні структурні форми, які відрізняються один від одного величиною і характером послідовності щільноупакованих прошарків у кубічній (тришарова послідовність - 3С) і гексагональній (двошарова послідовність - 2Н) модифікації у напрямку осі *c*. Такі проміжні фази у області сфалерит-вюртцитового переходу отримали назву політипних структур [9].

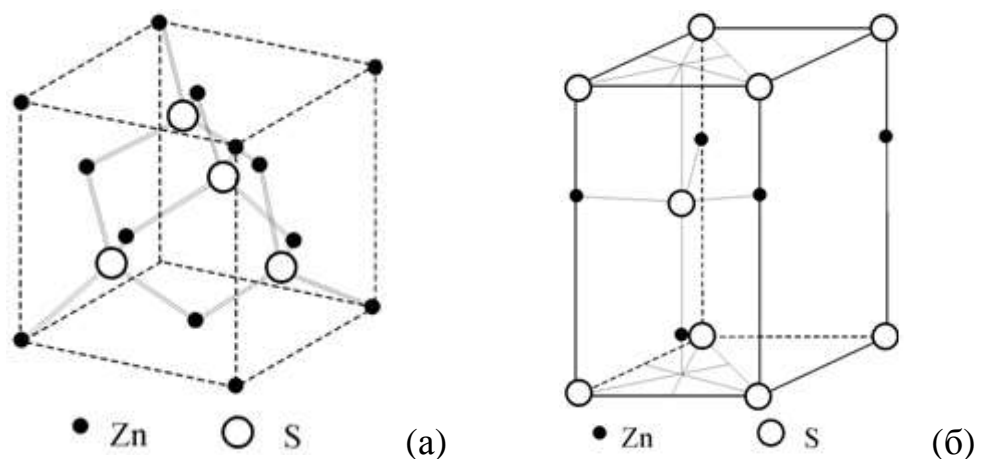


Рисунок 1.2 – Схеми кристалічних структур сульфїду Цинку:

а) ZnS-3С – сфалерит; б) ZnS-2Н – вюртцит

Низькотемпературна модифікація ZnS-3С (сфалерит) відноситься до кубічної сингонії. Пр. гр. $F43m$. У структурі сфалериту атоми Цинку розміщені по вузлах гранецентрованої кубічної решітки. Атоми Сульфуру утворюють подібну решітку і розташовуються таким чином, що кожен атом Сульфуру оточений чотирма атомами Цинку. Координаційне число атомів Цинку також дорівнює чотирьом (рис.1.2 (а)).

Високотемпературна модифікація ZnS-2H (вюртцит) відноситься до гексагональної сингонії. Пр. гр. *P63mc*. Атоми Сульфуру у вюртциті займають положення, близькі до гексагональної щільної упаковки. Координаційне число атомів Цинку і Сульфуру зберігається рівним 4 (рис. 1.2 (б)) [10].

Сполука із структурою типу сфалериту є більш стабільною, ніж зі структурою типу вюртциту, оскільки має меншу енергію кристалічної решітки.

Сфалерит і вюртцит мають деякі відмінності у фізичних та оптичних властивостях (табл.1.1) [10, 11]. Так, показник заломлення n вюртцита є дещо більшим, ніж у сфалериту (n становить, відповідно, 2,23-2,32 і 2,20-2,22 при $\lambda = 10$ мкм) [12, 13].

Перебудова кубічної модифікації в гексагональну відбувається при високій температурі завдяки накопиченню структурних дефектів у решітці. Цьому сприяють відхилення матеріалу від стехіометрії або наявність домішок.

Таблиця 1.1– Фізичні та оптичні властивості сульфиду Цинку

| Параметр | Кристалічна структура ZnS | | Літ-ра |
|------------------------------|---------------------------|--|--------------|
| | Кубічна (сфалерит) | Гексагональна (вюртцит) | |
| Період решітки, нм | $a=0,54109$ | $a=0,3820,$ $c=0,6260$ | [14] |
| Щільність, г/см ³ | 4,102 | 4,087 | [11] |
| Температура плавлення, °C | 1020* | 1820 1900** | [10] [11] |
| Температура Дебая, °C | 42 | 97($\parallel c$) 67($\perp c$) | [10] |
| Температура сублимації, °C | 1178±2 | 1185±6 | [10] |
| Теплота утворення, ккал/моль | 48,5 | 45,3 | [11] |
| Ширина забороненої зони, eV | 3,60-3,64 | 3,55-3,70 | [11] |
| Показник заломлення | 2,20÷2,22 | 2,23÷2,32 | [12] |

*Температура переходу; **Під тиском

З літератури відомо, що електронно-донорні домішки (B, Al, Ga, In) сприяють збільшенню концентрації дефектів в кристалах ZnS і стабілізують модифікацію вюртциту, в той час як електронно-акцепторні домішки (Cu,

Ag), навпаки, – сфалериту [10]. Слід зазначити, що при плавному охолодженні ZnS відбувається більш повний перехід гексагональної модифікації в кубічну, в той час як швидке охолодження ("гартування") призводить до збільшення частки гексагональної модифікації.

У процесі досліджень спостерігався стабілізуючий вплив Оксигену на гексагональну модифікацію ZnS. Так, автори роботи [10] відзначали виникнення фази вюртциту на порошках марки «для люмінофорів» при термообробці в парах Цинку при 850-900°C, при цьому концентрація розчиненого Оксигену зростає майже до 1 мол. %. Основною причиною цього є збільшення вкладу йонного зв'язку при розчиненні ZnO в ZnS, що призводить до виникнення сил поляризації і деформації ковалентної решітки сфалериту. Зміна сфалеритного типу вюртцитним відбувається не тільки зі збільшенням йонності хімічного зв'язку сполуки, що знов утворюється, але і в міру зменшення ефективного заряду катіонної або аніонної домішки [15].

Спільними для сфалеритної і вюртцитної модифікацій сульфідів Цинку є змішаний йонно-ковалентний характер хімічного зв'язку і тетраедрична координація атомів [16].

1.2 Способи синтезу сульфідів Цинку

Відомі численні методи синтезу сульфідів Цинку під технічні завдання:

1. Синтез з розплаву під тиском інертного газу.

Спосіб використовується для отримання монокристалів, як правило, неоднорідних за своєю структурою в об'ємі матеріалу. Монокристали відрізняються високим вмістом домішок (переважно, це хромофорні йони Купруму і Феруму) і, внаслідок цього, низькими механічними характеристиками. Зустрічаються включення гексагональної фази у кубічній матриці. Розвиток способу стримується необхідністю досягнення високої температури процесу і, отже, високою вартістю кінцевої продукції.

2. Осадження сірководнем з водних розчинів солей Цинку.

Цей спосіб синтезу вперше запропонований в 1935 році [17] і був дуже поширений для отримання люмінофорів на основі сульфідів Цинку у

великотонажних виробництвах для чорно-білого і кольорового телебачення і детально описаний в [18, 19]. Оскільки цинксульфідний люмінофор особливо чутливий до впливу домішок, то при його виробництві регламентуються наступні домішки: $\text{Fe, Mn, Co, Ni} \leq 1 \cdot 10^{-5} \%$; $\text{Cu} \leq 5 \cdot 10^{-6} \%$ [20, 21].

Спосіб базується на осадженні ZnS сірководнем з водного розчину солі Цинку, переважно, ZnSO_4 за схемою:



В залежності від температури і кислотності розчину утворюється аморфний або кристалічний осад. До недоліків способу слід віднести неоднорідний гранулометричний склад, співосадження домішкових йонів, неможливість повного позбавлення від води і маточного розчину при просушуванні. Однак, основними є екологічні та технологічні недоліки: токсичність осаджувачу, неоднорідність і непостійність складу одержуваних сульфідів.

При осадженні сульфиду Цинку з розчину сульфату сірководнем отриманий осад забруднений домішками оксиду і сульфату Цинку у кількості не більше 1,8% мас. Багаторазова промивка водою або розведеними кислотами, як показав експеримент, не дає істотного позбавлення осаду від домішок [22]. Сульфід Цинку, отриманий сірководневим осадженням з розчину сірчаноокислого Цинку, являє собою нестехіометричний продукт. Його склад і властивості змінюються у процесі сушіння і продовжують іноді змінюватися і при зберіганні [23]. Для створення умов, при яких у результаті реакцій осадження утворюється близький до стехіометрії сульфід Цинку, необхідно підвищувати парціальний тиск сірководню або знижувати початкову концентрацію розчину сульфату Цинку. Це дозволяє підвищити однорідність продукту і наблизитися до стехіометрії [24-27].

Автори [28, 29] запропонували змінити спосіб синтезу осадженням тіомочевиною з лужного розчину Цинку. Цим способом вдається отримати продукт із співвідношенням Zn:S близьким до одиниці. Отриманий таким

чином ZnS було застосовано для виготовлення тонкоплівкових діодів і триодів.

В результаті розвитку нанохімії запропоновано спосіб отримання наночастинок сульфїду Цинку [30] в гомогенних водних розчинах з використанням цистеїну в якості модифікатора поверхні. Залежно від концентрації реагентів, розмір частинок ZnS, що утворюється, становить 1,5-3 нм. З ростом сумарної концентрації сульфїдів в системі утворюються асоціати наночастинок розміром 10-30 нм.

Одержані золі наночастинок стійкі до окиснення і коагуляції протягом декількох тижнів. При варіюванні умов синтезу можна отримувати частинки сульфїду Цинку, що володіють оптичними властивостями, зумовленими квантово-розмірним ефектом.

3. Прямий синтез в газовій фазі:



Спосіб є дуже продуктивним, проте, особливі вимоги висуваються до апаратурного оформлення і до чистоти вихідних реагентів, особливо до металевого Цинку, який містить на поверхні зерен оксидну плівку. У продукті присутня фаза оксиду Цинку в кількості декількох відсотків.

4. *Взаємодія ZnO і Сульфур у в аміачному середовищі в гідротермальних умовах за схемою:*



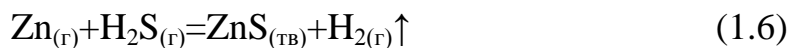
При 225°C і тиску $1,5 \cdot 10^5$ Па протягом двох годин кількісно утворюється кристалічний сульфїд Цинку [31].

До недоліків методу відносять необхідність застосування спеціального устаткування, що витримує високий тиск і агресивні середовища.

5. *Хімічне газофазне осадження, або метод CVD (Chemical Vapor Deposition).*

Один із способів синтезу сульфїду Цинку, що широко застосовується промисловістю для отримання значних кількостей продукту, здійснюється в

газовій фазі при спільній присутності в пароподібному стані металевого Цинку і сірководню. Процес проходить по реакції:



Спосіб дозволяє отримувати більш однорідний матеріал з високою щільністю, з мінімальною кількістю домішок і дрібнокристалічною структурою.

Умови CVD-синтезу визначаються досить високими температурами для переведення Цинку в пароподібний стан в середовищі Аргону і здійснюється при зниженому тиску. За даними [32] тривалість процесу осадження ZnS може досягати 1100 годин. Оптимальна швидкість осадження полікристалічних шарів становить 50 мкм/год.

Недоліками даної технології є відносно низькі швидкості росту ZnS, необхідність використання токсичного H₂S в якості вихідного реагенту і жорсткі вимоги до підтримки необхідних параметрів синтезу.

Даний спосіб отримання найчастіше використовується для виготовлення з отриманого сульфиду Цинку крупноблочних виробів, що застосовуються в приладах для ІЧ оптики і космічного приладобудування [2].

б. Самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС).

СВС спосіб являє собою технологію отримання матеріалів способом «безгазового» синтезу спресованих тонкодисперсних порошків вихідних компонентів за допомогою високотемпературного фронту самопоширюваної хвилі [33]. Такий спосіб синтезу істотно відрізняється від методів порошкової металургії, оскільки формує активні зони хімічного реагування і не вимагає нагрівальних приладів [34].

Процес проводять у вакуумі, в середовищі інертного або реагуючого газу. Вихідні продукти являють собою суміш різноманітних елементів, спресовану у вигляді циліндричної таблетки. Верхній торець короткочасно нагрівається електричною спіраллю. В результаті у тонкому прогрітому шарі виникає реакція, яка перебігає з виділенням великої кількості тепла. Виділене реакцією тепло завдяки теплопровідності нагріває сусідній шар суміші,

збуджує у ньому реакцію і таким чином призводить до формування теплової хвилі хімічної реакції, що мимовільно розповсюджується вздовж осі зразка з певною швидкістю і переводить вихідну суміш порошків у продукт реакції.

Процес можна проводити у широкому інтервалі параметрів: тиск інертного газу 10^{-5} - 10^4 атм, тиск реагуючого газу 10 - 10^4 атм, реакційний об'єм $0,001$ - 20 л, початкова температура шихти 20 - 730°C . Збільшення початкової температури дозволяє здійснювати СВС і у слабоекзотермічних системах.

Тепло, яке надходить у шихту (суміш Цинку і Сульфуру), призводить спочатку до плавлення Сульфуру ($T \approx 115^{\circ}\text{C}$), і після цього починається реакція гетерогенної взаємодії рідкого Сульфуру з твердими частинками Zn і ZnO , який покриває ці частинки стандартного порошку Цинку ПЦ -1. При подальшому нагріванні при досягненні температури $T \approx 420^{\circ}\text{C}$ плавиться Цинк, що зумовлює істотне збільшення реакційної поверхні між двома рідкими фазами. Як показує досвід, у інертному середовищі в інтервалі температур 450 - 600°C спостерігається яскравий спалах суміші, після чого починається горіння [35]. З початком самопідтримуючого реагування Zn і S температура швидко зростає до 1700°C .

Для високої повноти реагування (з виходом 99 – $99,5\%$) необхідно проводити синтез при тиску < 4 МПа і брати надлишок Сульфуру 5% мол. При цьому, як показують результати аналізу, приблизно 2% мол. Сульфуру йде на реакцію з оксидом Цинку, і близько 3% мол. Сульфуру виноситься із зони реагування в процесі синтезу у вигляді сполук SO_2 і SO_3 [36].

Спосіб СВС синтезу сульфїду Цинку дозволяє значно полегшити технологію його одержання. Однак, розплав містить макродомішки, пов'язані з неповнотою перетворення в результаті великих швидкостей і малого часу взаємодії, а також введення в шихту надлишкового Сульфуру для компенсації його випаровування. Повнота реагування досягає 98 - 99% .

При традиційній підготовці шихти на повітрі, на поверхні подрібнених частинок металевого Цинку міститься оксид Цинку. Концентрація оксиду

Цинку досягає 0,06% мас. Крім того, в результаті взаємодії утворюється двофазний продукт з вмістом вюртциту в кількості – 2,4-51% об. в залежності від розташування в зоні реакції. Зразки містять всі можливі модифікації сульфїду Цинку і є псевдополікристалами [37, 38].

При дослідженні структури полікристалічного ZnS, отриманого способом СВС, авторами [39] встановлено, що синтезовані монолітні зразки є сумішшю вюртциту і сфалериту, а на поперечному перерізі зразків чітко помітні три зони: 1) дрібнокристалічна зовнішня, 2) зона стовпчастих кристалів і 3) зона рівноосних кристалів. Зміною умов теплообміну можна впливати на розміри другої і третьої зон. Введення диспергатора NH_4Cl у вихідну шихту змінює механізм кристалізації і дозволяє отримувати порошкоподібний ZnS гексагональної модифікації із змінним розміром зерна. В рамках двофазної моделі кристалізації і правила фаз Оствальда надано пояснення результатів експерименту.

Спосіб СВС має важливі переваги: висока швидкість процесу, що призводить до великої продуктивності; відсутність енергетичних витрат на нагрівання до високих температур синтезу (процес протікає за рахунок внутрішніх ресурсів системи); простота апаратурного оформлення процесів, відсутність складного електротермічного обладнання; висока якість продукту [40]. Важливою перевагою є також отримання продукту у вигляді компактного (плавленого) матеріалу заданого складу, певної форми і розмірів, з потрібними властивостями, а також можливість варіювання вмісту Сульфуру аж до надстехіометричного ($\text{Zn}:\text{S}<1$). Даний спосіб дає можливість за один синтез отримувати велику партію продукту з однаковими хіміко-технологічними характеристиками. Недоліком є неможливість отримання продукту з однаковими параметрами від партії до партії.

Крім того, існують способи покращення властивостей вже готового сульфїду Цинку. Для отримання оптичного матеріалу з заданими і регульованими властивостями для ІЧ оптики використовують такі способи:

1. Метод високотемпературного пресування порошку.

Широко поширений метод гарячого пресування ZnS для отримання крупноблочних виробів для ІЧ діапазону. Процес проводять у вакуумі або атмосфері інертного газу, під тиском 10^7 - 10^8 Па і інтервалі температур 700-1000°C [41]. Використання підвищених температур сприяє укрупненню зерна ZnS, що негативно відображається на його механічних і оптичних властивостях і призводить до часткової сублімації сульфїду Цинку. При температурі 1020°C, як відомо, відбувається фазовий перехід сфалерит - вюртцит. Іншим недоліком даного способу є непрозорість (мутність) зразків у видимому діапазоні спектру, відсутність контролю за аніонним складом і необхідність легування вихідної шихти ZnS.

2. Метод сублімаційно-конденсаційного вирощування (вакуумна сублімація).

Даний метод передбачає використання дрібнокристалічного сульфїду Цинку для сублімації з подальшою конденсацією на підкладці у вигляді монолітного матеріалу, що зумовлюється градієнтом температур шихти і продукту. Тому основним технологічним завданням є дотримання необхідних температурних режимів випаровування та конденсації. При недотриманні технології виходить оптично неоднорідний матеріал.

Другим за значенням фактором отримання якісних оптичних деталей є чистота вихідного ZnS. Наявність домішок (катіонів), а також оксидної фази (ZnO) несприятливо впливає на отримані вироби, зокрема на їх оптичні властивості і фазову однорідність. Тому необхідно вживати заходів для поліпшення якості вихідного цинксульфїдного матеріалу, наприклад, легуванням його різними добавками, які зменшують або нейтралізують кількісно негативний вплив домішок.

3. Гаряче ізостатичне пресування HIP («High Temperature Isostatic Pressure»).

З метою підвищення однорідності оптичних матеріалів, монолітні зразки піддають ізостатичному пресуванню. Одночасний вплив на заготівку

високої температури і тиску дозволяє заліковувати внутрішні дефекти і добиватися повного ущільнення порошків [42]. Однак, поряд з ізотермічним ущільненням і усуненням пористості, при HIP способі існує можливість зростання зерен сульфиду Цинку, що негативно позначається на механічних властивостях матеріалів.

Таблиця 1.2 – Порівняльні характеристики ZnS, отриманого різними способами

| Метод | Температура, °C | Тиск, Па | Швидкість росту, мкм/год. | Пропускання на 10,6 мкм, % (товщина, мм) |
|--------------------------|-----------------|---------------|---------------------------|--|
| Сірководневий | ~20-40 | 10^4 | – | – |
| CVD | 630-800 | $<10^4$ | 50-100 | 72(6) |
| Кристалізація з розплаву | ~1830 | 10^6-10^7 | – | 58(3,5) |
| СВС | >1000 | $10^5 - 10^4$ | – | – |
| Пресування порошку | 900-1000 | 10^7-10^8 | >1000 | ~70(2) |
| Вакуумна сублімація | >1000 | 1-10 | 100-1000 | $\leq 70(1,5)$ |

1.3 Область застосування і вимоги до оптичних виробів з ZnS

Поєднання високого пропускання в широкій області спектру, механічної міцності і термостійкості не викликає сумнівів в актуальності застосування сульфиду Цинку для виробництва різноманітних оптичних елементів. Поряд з виробництвом дзеркал, фокусуючих лінз, ділільних пластин і прохідних елементів лазерів, ZnS широко застосовують в авіаційній і космічній промисловості, зокрема, для виготовлення захисних вікон, пристроїв самонаведення, прицілів, аерофотозйомки об'єктів тощо [43-45]. Використання тільки одного оптичного елемента з ZnS, що одночасно функціонує у видимому та ІЧ діапазонах, для прийому і передачі інформації, дозволяє створювати оптико-електронні системи з підвищеною інформативністю, а також здешевити оптичну систему і зробити її більш легкою і компактною [46].

Матеріали, що використовуються для нанесення покриттів, повинні задовольняти таким вимогам:

- 1) забезпечувати прозорість або поглинання в заданій області спектру;
- 2) володіти високою хімічною стійкістю і механічною міцністю;
- 3) мати хорошу адгезію до підкладки і прошаркам з інших матеріалів;
- 4) зберігати постійність оптичних властивостей при зміні температури, вологості повітря та інших факторів;
- 5) мати здатність до вакуумного осадження у вигляді тонких шарів з відтворюваними властивостями.

Підготовка матеріалів до нанесення покриттів передбачає процеси прожарювання, знегажування і таблетування відповідно до технічних умов на матеріали для оптичних цілей [47].

Одним з головних критеріїв високої якості оптичного матеріалу є його близькість до стехіометричного складу.

Широкому застосуванню сульфиду Цинку, зокрема в ІЧ оптиці, перешкоджають, як правило, два фактори:

- а) поліфазність зразків – одночасна присутність як сфалеритної (кубічна сингонія), так і вюртцитної (гексагональна сингонія) фаз. Різниця в значеннях показників заломлення обох кристалічних фаз впливає на однорідність пропускання матеріалу;
- б) наявність оксигенвмісних домішок – як у формі окремих фаз (ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, ZnSO_4 та ін.), так і у вигляді твердих розчинів ZnO в сульфіді Цинку (тверді розчини вкорінення $\text{ZnS}\cdot\text{O}$, тверді розчини заміщення $\text{ZnO}\cdot\text{S}$) [1].

Є підстави вважати, що обидва зазначені чинники взаємопов'язані, тобто наявність оксигенвмісних домішок стабілізує термодинамічно нестійку при звичайних умовах гексагональну модифікацію ZnS .

На жаль, в продуктах синтезу ZnS , що випускаються на сьогоднішній день сучасною промисловістю, в тому числі в тонкоплівкових покриттях інтерференційної оптики, ця величина не нормується [10]. Існуючі параметри

контролю (масова частка основної речовини ZnS і домішок ZnO, сульфат-йонів тощо) не дозволяють контролювати якість цинксульфідного матеріалу.

1.4 Домішка ZnO в ZnS та її вплив на оптичні та механічні властивості матеріалу

Оксид Цинку отримують при прожаренні гідроксиду Цинку, основного карбонату або нітрату Цинку. Колір ZnO в залежності від відхилення від стехіометрії та температури змінюється від білого до жовто-помаранчевого. Пояснюється це зменшенням ширини забороненої зони і зсувом краю в спектрі поглинання з УФ області в видиму (синя область спектру). При дуже високій температурі (1800°C) оксид Цинку сублимується, температура плавлення 1975 °C – під тиском Оксигену.

Оксид Цинку відноситься до класу напівпровідникових сполук групи $A^{II}B^{VI}$ і кристалізується в структурі вюртциту, пр. гр. $P63mc$ (рис.1.3). Періоди комірки (при нормальній температурі) мають значення $a=3,2495\pm 0,0442 \text{ \AA}$, $c=5,2069\pm 0,031 \text{ \AA}$ [48]. Показник заломлення дорівнює 2,008.

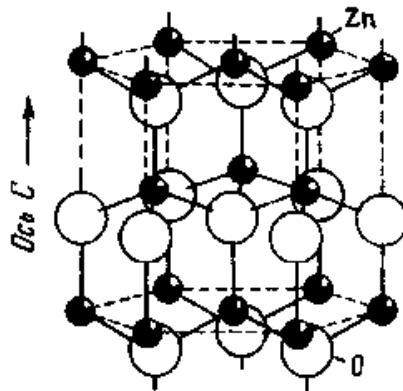


Рисунок 1.3 – Кристалічна структура оксиду Цинку

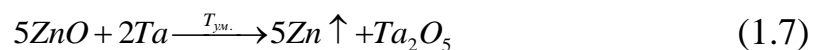
Оксид Цинку – амфотерна сполука, при нормальних температурах слабозчинна у воді (3,0 мг/л). Легко розчиняється в кислотах з утворенням відповідних солей; розчинний в лугах з утворенням різноманітних цинкатів, причому розчинність ZnO зростає зі збільшенням концентрації лугу. У водних розчинах NH_4OH і солей амонію розчиняється з утворенням

різноманітних комплексних йонів ($[\text{ZnO}_2]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), в залежності від рН середовища [6, 48].

Хімічний зв'язок в ZnO має змішаний ковалентно-йонний характер (йонність зв'язку досягає 63%).

Оксид Цинку може бути присутнім в ZnS як у вигляді окремої фази, так і в формі твердого розчину в матриці основної речовини. Оскільки ефективний радіус Оксигену менше, ніж у Сульфуру, то утворення твердого розчину ZnO в ZnS призводить до зменшення параметрів кристалічної решітки і сприяє збільшенню кількості надлишкового Цинку. Збільшення відхилення від стехіометрії в бік надлишку Цинку призводить до збільшення розчинності Оксигену і до зменшення щільності кристалів, а також сприяє трансформації структури 3С в 2Н, оскільки розчинність ZnO в сфалериті менше, ніж в вюртциті [16].

Домішка ZnO істотно погіршує оптичні та експлуатаційні властивості одержуваних з ZnS покриттів. При термічному випаровуванні (як правило, в резистивному варіанті) матеріалу у вакуумі наявність оксидних домішок призводить до порушення технологічності процесу (викиди, розбризкування). Крім того, оксидні домішки, як показують термодинамічні розрахунки для $T=T_{\text{ум.}}$ (технологічної температури випаровування при нанесенні покриття з ZnS , $T_{\text{ум.}}=906^\circ\text{C}$ [49]), активно взаємодіють з матеріалом випарника (Mo , Ta) з утворенням легкого у цих умовах металевого Цинку:



$$(\Delta G_{T_{\text{ум.}}}^0 = -205 \text{ кДж/моль, тобто } < 0),$$



$$(\Delta G_{T_{\text{ум.}}}^0 = -116 \text{ кДж/моль, тобто } < 0).$$

Це, в свою чергу, призводить до забруднення покриття надлишковим металом, і як наслідок, до погіршення його оптичних і експлуатаційних властивостей.

У той же час ПУМ ZnS з матеріалом випарника не реагує:



$$(\Delta G_{T_{\text{зм.}}}^0 = +159 \text{ кДж/моль, тобто } >0).$$

Як показано в [50], вміст оксигенвмісних домішок в сульфіді Цинку, отриманому СВС способом, може становити від декількох до 10% мас. і більше. У зразках, синтезованих альтернативними методами, вміст оксигенвмісних домішок також вельми значний. В роботі [15], де вивчався зв'язок властивостей сульфиду Цинку, отриманого сірководневим способом, з його оптичними характеристиками, вміст оксидних і оксосульфідних домішок в матеріалі досягає 3% мас.

Цей факт часто не береться до уваги, в тому числі при проведенні досліджень фазових рівноваг в системах на основі ZnS, зокрема ZnS-Ln₂S₃ (де Ln = Sm, Nd, Dy, Gd) [51-54].

В роботі [55] у плівках ZnS, отриманих методом сублімації в замкнутому об'ємі, концентрація Оксигену не перевищувала 0,5%. Проте такий невеликий вміст Оксигену автори пов'язують з конструктивними особливостями випарника, коли в процесі випаровування матеріалу відбувається «запирання» конденсаційного об'єму, і газу залишкової атмосфери в плівку не потрапляють.

У ряді робіт були зроблені спроби покращення оптико-механічних характеристик сульфиду Цинку. Для зміцнення і збільшення прозорості кераміки з ZnS, автори [56, 57] використовували добавку сульфиду Галію Ga₂S₃, що вводиться співосадженням, та утворює з сульфідом Цинку твердий розчин. Другу фазу – Цинк тіогалат (ZnGa₂S₄), осаджують в якості зміцнюючої шляхом термічної обробки. Однак, поряд із збільшенням прозорості та підвищенням твердості більш, ніж на 50%, спостерігалось зменшення показника заломлення. В якості альтернативи цьому, на поверхню ущільнених зразків ZnS наносили металевий галій і піддавали термообробці, що призводило до утворення фази тіогалату Цинку.

В роботі [58] вивчався вплив легуючих добавок сульфідів Алюмінію, Літію і Бісмуту в кількості 0,001-1% мол. на щільність і мікроструктуру кераміки ZnS. Щільність, практично близьку до теоретичної, отримували для зразків з добавками 0,1% мол. Li_2S і 1% мол. Bi_2S_3 . Добавка Al_2S_3 має тенденцію до зменшення відносної щільності основного матеріалу. Розмір зерен в легованих зразках збільшується в порівнянні з базовим матеріалом і значно варіює в залежності від типу і концентрації легуючої домішки. Ущільнення матеріалу, поряд зі збільшенням розміру зерна, автори пов'язують з утворенням рідкої фази в процесі гарячого пресування, що дозволяє легуючій добавці рівномірно розподілитися в зразку і, як наслідок, призводить до більш рівномірного зростання зерна і сприяє ущільненню матеріалу.

Описано легування шихти ZnS алмазним порошком [59] в кількості 10% мас., який пригнічує ріст зерен в зразках сульфиду Цинку і вдвічі збільшує міцність оптичної кераміки. Зразок отримували гарячим пресуванням сульфиду Цинку високої чистоти (середній розмір зерна 0,6 мкм) з алмазним порошком (від 0,01 до 1 мкм, середній розмір частинок - 0,4 мкм).

В [60] досліджувався вплив термообробки і легування вихідного матеріалу ZnS на властивості полікристалу, отриманого методом високотемпературного пресування порошку. В якості легуючих використовували добавки хлориду і сульфату Купруму, хлориди Натрію, Калію, Феруму, Цезію, а також Ітрію і Гадолінію. Звільнення від оксигенвмісних домішок досягали термообробкою вихідної шихти при температурі 750°C. При цьому одержано оптичну кераміку, прозору у видимій та ІЧ областях, з необхідними характеристиками міцності. Однак механізм впливу легуючих добавок не обговорювався.

Отриманий усіма описаними вище способами сульфід Цинку, незважаючи на ретельність синтезу і підготовки матеріалу, містить ряд домішок, що погіршують характеристики одержуваних продуктів. Такі

матеріали, як сульфідів або сульфотриоксидів лантанідів, поки не знайшли широкого застосування в якості легуючих добавок. Серед описаних окремих варіантів їх застосування немає вичерпної інформації про їх вплив на оптичні параметри і властивості матеріалів.

1.5 Сульфідів лантанідів. Структура та властивості

Сульфідів лантанідів являють собою вогнетривкі тверді речовини з високими температурами плавлення, прозорі в ІЧ області спектру, механічно міцні з невеликими коефіцієнтами розширення [61].

Лантаніди утворюють сульфідів складів LnS , Ln_5S_7 , Ln_3S_4 , Ln_2S_3 , LnS_2 , а також близькі до них за властивостями, будовою і типом хімічного зв'язку оксосульфідів $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Сульфідів лантанідів є сполуками змінного складу [62].

В халькогенідах лантаніди проявляють типовий ступінь окиснення +3. Sm, Eu, Yb та Tm можуть знаходитись у двох- і трьохвалентному стані, переходячи з одного стану в інший в залежності від вмісту неметалу в сполуці. В структурі Ln_3S_4 (де Ln = Sm, Eu, Yb) лантанід знаходиться одночасно в стані Ln^{2+} та Ln^{3+} . Для Ce, Pr і Tb також характерна ступінь окиснення +4 (LnS_2).

Для полуторних халькогенідів (Ln_2X_3) відомий ряд кристалічних структур [63]. Сульфідів Ln_2S_3 елементів від La до Dy кристалізуються в дефектній кубічній структурі типу Th_3P_4 з координаційним числом 8. Елементи, що стоять в кінці ряду лантанідів – Yb і Lu, утворюють сульфідів Yb_2S_3 і Lu_2S_3 ромбоїдричної або гексагональної структури з координаційним числом 6. Це перший випадок, коли сполуки лантанідів з Сульфуром мають структуру, характерну для оксидів [62].

Полуторні сульфідів Ln_2S_3 є хімічними сполуками зі звичайною валентністю атомів-компонентів. У дефектній кубічній решітці типу Th_3P_4 є порожні місця в кількості $\frac{1}{3}$ на елементарну комірку. В комірці міститься $16/3$ стехіометричних формульних одиниць Ln_2S_3 , тому кожен з $10\frac{2}{3}$ йонів металу розташовано в 12 призначених для них місцях і кожен дев'ятий вузол решітки залишається вільним.

Структура типу Th_3P_4 відрізняється складним розташуванням йонів Сульфуру: вони утворюють тетраедри, всередині яких розміщуються йони металу, причому кожен йон Сульфуру входить в два сусідніх тетраедра і останні здаються ніби протягнутими один в інший. Координаційне число для йонів металу дорівнює 8. Міжатомні відстані збільшуються в порівнянні з решіткою LnS , тому структура Th_3P_4 виявляється менш щільною. Наявність вакансій в решітці типу Th_3P_4 обумовлює існування у полуторних сульфідів широкої області гомогенності складу Ln_2S_x ($1,33 \leq x \leq 1,5$). Граничний склад при $x=1,33$ відповідає стехіометричній формулі Ln_3S_4 , і його іноді вважають окремою фазою. Однак, фази Ln_3S_4 і Ln_2S_3 ізоструктурні і повинні розглядатися як граничні склади сполуки LnS_x [64].

Для сульфідів складу Ln_2S_3 відомо 12 структурних типів [65]. Існування ромбічних $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (низькотемпературна модифікація) відзначено для елементів від Лантану до Диспрозю; $\beta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ – для елементів церієвої підгрупи (Ce – Gd), $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (високотемпературна модифікація) – для всього ряду лантанідів (хоча для важких елементів ця фаза утворюється лише в умовах високих температур і тисків). Виключення становить лише Європій, що не утворює сполуки Eu_2S_3 . Однак, проти можливості існування Eu_2S_3 немає достатніх доказів, що підтверджується авторами [66], якими було вперше синтезовано полуторний сульфід $\alpha\text{-Eu}_2\text{S}_3$, який має ромбічну структуру з параметрами $a=7,18 \text{ \AA}$, $b=3,79 \text{ \AA}$, $c=15,37 \text{ \AA}$, що дозволило включити цю сполуку в ізоструктурний ряд, характерний для інших лантанідів. Згідно авторам [67] трьохвалентний стан у європію реалізується в сполуках типу Eu_3X_4 ($\text{EuX} \cdot \text{Eu}_2\text{X}_3$).

Фаза $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ має ромбічну структуру і характеризується наявністю двох координацій атомів у решітці: при 8 атомах – призматичної і при 7 атомах – октаедричної; α -структури стабільні при низьких температурах і суворо стехіометричні.

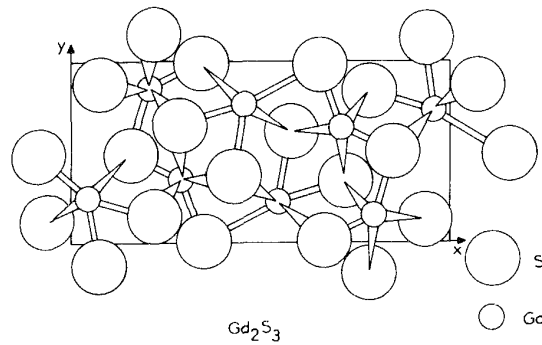
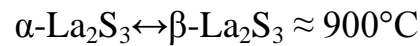


Рисунок 1.4 – Орторомбічна комірка Gd_2S_3 (α -тип):

$$a = 7,339 \text{ \AA}, b = 15,223 \text{ \AA}, c = 3,932 \text{ \AA}$$

Наступні модифікації з'являються при підвищенні температур (сульфідів), наприклад:



β -тип. Цей тип раніше приписували сульфідам легких лантанідів. Але пізніше було встановлено, що β -фаза Ln_2S_3 насправді є оксосульфідною сполукою, дефектною за аніоном і такою, що відповідає формулі $R_{10}S_{14}O_{1-x}S_x$. Такі оксосульфідні відомі для лантанідів La-Sm. Область гомогенності зменшується від La до Sm. Тільки у разі Лантану спостерігається повне заміщення Оксигена Сульфуром з утворенням модифікації $\beta-La_2S_3$. Вона стабільна в інтервалі температур $900-1300^\circ C$ [65, 66].

Ho_2S_3 -тип (δ або D). Моноклінна комірка $P2_1/m$ плоска і містить 6 формульних одиниць (рис. 1.5).

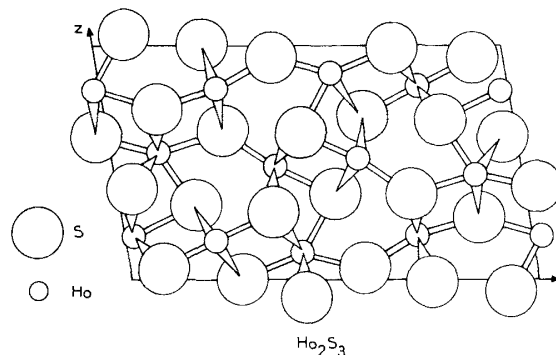


Рисунок 1.5 – Моноклінна комірка Ho_2S_3 (δ -тип):

$$a = 17,50 \text{ \AA}, b = 4,002 \text{ \AA}, c = 10,15 \text{ \AA}, \beta = 99,40^\circ$$

Атоми лантанідів мають 7 – октаедричну і 6 – октаедричну координації, в рівних пропорціях. Моноклінну структуру мають δ -модифікації полуторних сульфідів Диспрозію, Ербію та Ітрію.

У разі $\alpha \leftrightarrow \delta$ диморфізму, δ -модифікація стає стабільною при високих температурах. У разі $\delta \leftrightarrow \gamma$ диморфізму, ситуація протилежна, і, крім того, γ -модифікація дефектна по катіонам або аніонам. Для Du_2S_3 температура поліморфного переходу складає $1160^\circ C$. $\delta-Tm_2S_3$ моноклінна $P2_1/m$ модифікація утворюється при високому тиску і температурі.

Al₂O₃-тип (ϵ або E). Структури такого типу мають тільки сульфіді Yb та Lu. Атоми РЗЕ розташовані не чітко у центрі з октаєдрів Сульфуру, а зрушені уздовж осі таким чином, що довжина одного зв'язку Lu-S стає коротшою (2.642 \AA), ніж довжини трьох інших ($2,730 \text{ \AA}$).

Tl₂O₃-тип (σ). Така структура характерна тільки для низькотемпературних модифікацій сульфідів Tm та Yb. Таким чином, ці два елементи мають однаковий структурний тип для їх оксидів та сульфідів. Кубічна комірка містить 16 формульних одиниць. Атоми РЗЕ всередині чітко перекручених трикутних призм є 6-ти координованими.

Вищевказані типи поліморфізму характерні тільки для сульфідів Ln_2S_3 .

Th₃P₄-тип (γ або C). Цей тип характерний для високотемпературних модифікацій сульфідів Ln_2S_3 . Об'ємноцентрована кубічна комірка містить $16/3 Ln_2X_3$ ($4 Ln_{8/3}X_4$) формульних одиниць. Йони РЗЕ утворюють вакансії та мають невпорядкований розподіл.

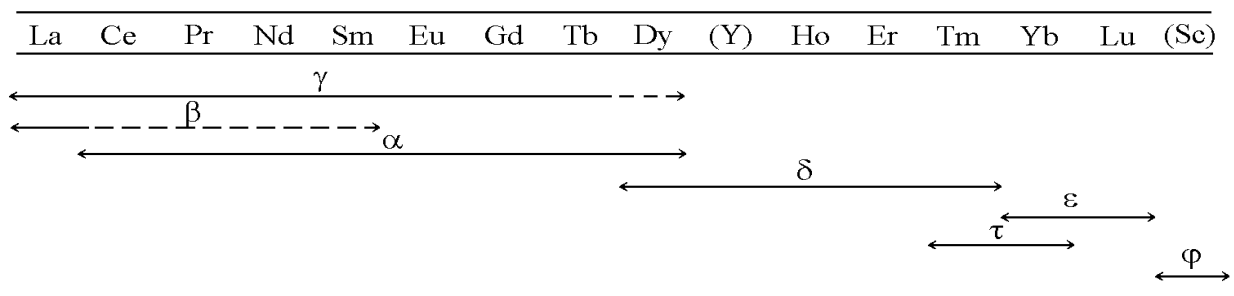
Октаедрично скоординовані атоми РЗЕ утворюють викривлену кристалічну решітку, яка також характерна для β -типу. Вона являє собою тригональний додекаєдр, який може бути представлений як утворений накладанням двох тетраєдрів: одного плоского та одного подовженого.

Шляхом заповнення вакансій утворюються безперервні тверді розчини складу від R_2X_3 (или $R_{8/3}\square_{1/3}X_4$) до R_3X_4 . Для складу R_2X_3 йонні заряди врівноважені, та сполуки мають дуже високий питомий опір. Наявність

вакансій призводить до дисбалансу йонних зарядів, що проявляється у появі напівпровідникових властивостей (табл. 1.3).

Сполуки Ln_3S_4 являють собою фази, ізоструктурні сульфідам Ln_2S_3 з решітками Th_3P_4 , що виходять при поступовому заміщенні вакантних місць атомами металу, при практично не змінених розмірах решітки та щільності сполуки. Вважається, що склади Ln_2S_3 та Ln_3S_4 представляють нижню та верхню (щодо вмісту металу) межі області гомогенності однієї тієї ж фази (гомогенної, таким чином, від $\text{LnS}_{1,5}$ до $\text{LnS}_{1,33}$).

Таблиця 1.3 – Типи кристалічних структур сульфідів Ln_2S_3



Пунктирна лінія: нестехіометричні фази;

α : орторомбичний тип - Gd_2S_3 ; β : тетрагональний тип - $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$;

γ : кубічний тип - Th_3P_4 ; δ : моноклінний тип – Er_2S_3 ;

ϵ : ромбодрічний тип - Al_2O_3 ; ϕ : орторомбичний тип – Sc_2S_3 ;

τ : кубічний тип - Tl_2O_3

При переході від Ln_2S_3 змінюється тип хімічного зв'язку із заміною ковалентних та йонних зв'язків металевими, про що свідчать аномальні залежності параметрів елементарних комірок від числа атомів: з ростом відношення $\text{Ln}:\text{S}$ число атомів металу зростає від $10\frac{2}{3}$ до 12, а розміри комірок зменшуються.

Наявність делокалізованих електронів проявляється граничними властивостями між напівпровідниками та металами. Хімічний зв'язок між атомами Сульфуру та лантанідів у решітці моносулфідів носить йонно-ковалентний характер, а між атомами лантанідів та Сульфуру – металевий. У той же час розміри кристалічних решіток моносулфідів Sm , Eu та Yb значно більше кристалічних решіток полуторних сульфідів, оскільки лантаніди знаходяться у двовалентному стані.

1.5.1 Хімічні властивості сульфідів лантанідів

При нормальній температурі сульфідів Ln_2S_3 індиферентні до холодних розчинів лугів, але легко розкладаються розведеними розчинами кислот.

Оскільки Сульфур – це аналог Оксигену, то можна припустити, що хімічні властивості сульфідів лантанідів будуть схожими з властивостями оксидів лантанідів. Однак, довжина зв'язку Ln-S значно більше, ніж Ln-O за рахунок більшого розміру йона S^{2-} . Відповідно, розрив зв'язку з цим буде вимагати меншої кількості енергії, ніж для зв'язку Ln-O. Так, стабільність сульфідів при нагріванні на повітрі зберігається до температур порядку 450-600°C. При подальшому нагріванні відбувається заміщення Сульфуру на Оксиген з утворенням оксосульфідів, а при більш високих температурах – аж до утворення оксидів лантанідів.

Також за аналогією з оксидами, сульфідів лантанідів можуть утворювати комплексні сполуки з сульфідами I, II груп, а також з сульфідами перехідних металів [67].

В системах $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{M}_2\text{S}$ (де M – Li, Na, K, Rb, Cs), утворюється ряд сполук складу MLnS_2 , які кристалізуються в двох структурних типах: NaCl та $\alpha\text{-NaFeO}_2$, в залежності від співвідношення йонних радіусів Ln^{3+} та M^+ . При співвідношенні $r_{\text{Ln}^{3+}} / r_{\text{M}^+} > 0,94$ утворюються фази типу NaCl; реалізація же структур типу NaFeO_2 відбувається при співвідношенні $r_{\text{Ln}^{3+}} / r_{\text{M}^+} < 0,94$ [68].

Сполуки, які отримані при взаємодії сульфідів лантанідів Ln_2X_3 з халькогенідами двовалентних металів MX (де M – Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg), були описані в огляді [68].

Для сульфиду Цинку виявлено сполуки складу ZnLn_2S_4 , що мають ромбічну симетрію [68, 69].

В роботах [70, 71] описано сполуки складу ZnLn_2S_4 для більшості лантанідів (Ce-Lu, крім Eu).

Крім того, в роботі [70] вивчено характер взаємодії в системах ZnS- Ln_2S_3 (де Ln = La-Pr, Sm, Gd, Ho, Dy), Zn-Sm $_2$ S $_3$, ZnS-NdS, а також побудовані їх діаграми стану. Встановлено утворення сполук ZnLa_2S_4 ,

ZnPr_2S_4 , ZnSm_4S_7 , ZnGd_4S_7 , ZnHo_4S_7 (плавляться інконгруентно) і ZnCe_2S_4 , ZnSm_2S_4 , ZnGd_2S_4 , ZnDy_2S_4 , ZnHo_2S_4 (плавляться конгруентно).

Також є протиріччя в наявності або відсутності тих чи інших фаз і при вивченні діаграм стану деяких систем, зокрема $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ і $\text{ZnS-Dy}_2\text{S}_3$.

Так, в роботі [51] досліджена діаграма стану системи $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ (на жаль, авторами припущено помилку при переході до абсолютної шкали температур в області складів від ZnS до евтектики). У ній підтверджено факт утворення потрійних сульфідів складу ZnGd_2S_4 , який плавиться конгруентно, і ZnGd_4S_7 (плавиться інконгруентно), а також встановлені області (досить вузькі) існування обмежених твердих розчинів на основі компонентів системи. Автор не зазначає чистоту вихідних сполук, тобто не враховує наявність домішки ZnO в сульфіді Цинку (можливо, саме через це деякі із зразків системи, за даними автора, мали білий колір). В системі $\text{ZnS-Dy}_2\text{S}_3$ автори [53] ідентифікували утворення тільки однієї індивідуальної сполуки складу ZnDy_2S_4 .

Однак, в роботах [69, 72] сполук складів ZnLn_2S_4 та ZnLn_4S_7 (де $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$) не виявлено.

Обчислення міжатомних відстаней Ln-S і S-S і порівняння їх з розрахунками, зробленими виходячи з йонних радіусів, показало, що перші – більше, а другі – менше розрахункових. Це вказує на ослаблення зв'язків Ln-S за рахунок посилення зв'язків S-S , що свідчить про виникнення в сполуках Ln_2S_3 ковалентного зв'язку S-S . При русі по ряду РЗЕ зв'язок S-S посилюється, що можна пояснити зменшенням розмірів комірки внаслідок лантанідного стиснення, зближенням аніонів і збільшенням, таким чином, можливості появи і посилення ковалентного зв'язку S-S . Крім того, внаслідок збільшення зв'язку $4f$ -електронів РЗЕ зменшується можливість побудови зовнішньої електронної оболонки аніону до стійкої конфігурації інертного газу, тобто наростає обмінна взаємодія і, отже, посилюється ковалентний зв'язок між аніонами. Нарешті, посилення ковалентного зв'язку Ln-S ще

більш підсилює ефект укорочення зв'язку S-S внаслідок зменшення розмірів аніонів.

Таким чином, полуторні халькогеніди РЗЕ мають йонно-ковалентний характер хімічного зв'язку. Сполуки типу Ln_3S_4 мають складний йонно-ковалентно-металевий тип зв'язку (за винятком сульфідів Самарію, Європію та Ітербію, які, також як і Ln_2S_3 , мають йонно-ковалентний характер зв'язку) [62, 73].

1.5.2 Фізичні властивості сульфідів лантанідів

Забарвлення сульфідів лантанідів залежить від вмісту Сульфуру в фазі, домішки Оксигену або оксосульфїду. Як правило, з підвищенням відносного вмісту Сульфуру в сульфїдах лантанідів забарвлення змінюється від світлого, золотистого відтінку, до темного, чорно-бурого відтінку; те ж відбувається і при збільшенні вмісту домішки Оксигену в сульфїдах.

Наявність інтенсивних смуг поглинання у видимій частині (які визначають забарвлення сполук), найімовірніше, пов'язано з поперечними π -зв'язками в молекулах сульфїдів. Також на інтенсивність забарвлення впливає поляризація зв'язків (при утворенні йонних зв'язків Ln-S). У зв'язку з цим, забарвлення полуторних сульфїдів обумовлена обома факторами: поперечними ковалентними зв'язками S – S і сильною поляризацією решітки, обумовленою утворенням йонних зв'язків Ln – S. Полуторні сульфїди Ln_2S_3 мають яскраве забарвлення, що переходить від світло-жовтого у La_2S_3 , до коричнево-червоного у Ce_2S_3 [74]. В роботі [75] було визначено їх кольори відповідно до колірної системи Манселла (табл. 1.4).

Присутність незначних домішок Оксигену, які призводять до утворення оксосульфїду, викликає потемніння. Це можна пояснити порушеннями ковалентних зв'язків атомів Сульфуру, електрони яких відволікаються на утворення зв'язків з атомами Оксигену. Із заповненням електронами внутрішнього 4f-рівня в ряду лантанідів відбувається поглиблення забарвлення сульфїдів і зміщення смуги поглинання в сторону короткохвильової частини спектру [76].

Таблиця 1.4 – Забарвлення і колірність полупторних сульфідів Ln_2S_3 за системою Манселла

| Фаза | Візуальний колір | Колір за Манселлом |
|-------------------------|------------------|--------------------|
| α -тип | | |
| La_2S_3 | жовтий | 7.5 Y 7/4 |
| Nd_2S_3 | коричневий | 5 R 3/4 |
| Sm_2S_3 | темно-бордовий | 7.5 R 3/6 |
| Gd_2S_3 | темно-бордовий | 2.5 YR 4/6 |
| Dy_2S_3 | помаранчевий | 2.5 YR 4/8 |
| β -тип | | |
| La_2S_3 | жовтий | 10 Y 9/8 |
| Nd_2S_3 | зелений лайм | 2.5 GY 6/8 |
| γ -тип | | |
| La_2S_3 | жовтий | 10 Y 9/6 |
| Nd_2S_3 | зелений лайм | 2.5 GR 5/6 |
| Sm_2S_3 | золотий | 10 YR 5/8 |
| Gd_2S_3 | коричневий | 10 YR 4/4 |
| Dy_2S_3 | жовтий | 2.5 Y 7/6 |

Яскраво забарвлені полупторні сульфідиди побудовані в більшій мірі по ковалентному, ніж йонному типу, мають дуже високі температури плавлення (табл.1.5) при атмосферному тиску.

Таблиця 1.5 – Фізичні властивості деяких сульфідів лантанідів [1, 11]

| Сульфід | Кристаліч. структура | Колір | Щільність, г/см^3 | Темп. плавлення, $^{\circ}\text{C}$ | Магнітна сприйнятливність, $\chi \cdot 10^6$ |
|-------------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|
| La_2S_3 | кубічна | жовтий | 4,93 | 2100-2150 | -27,1 |
| Ce_2S_3 | кубічна | червоний | 5,18 | 1890 | 2520 |
| Nd_2S_3 | кубічна | червоно-коричневий | 5,49 | 2200 | 4924 |
| Sm_2S_3 | кубічна | коричневий | 5,87 | 1900 | 1020 |
| Gd_2S_3 | кубічна | червоно-коричневий | 6,06 | 1885 | 27800 |
| Dy_2S_3 | кубічна | червоно-коричневий | 6,54 | 1690 | 47700 |
| Tm_2S_3 | кубічна | жовтий | - | - | - |

При нагріванні у вакуумі вони виявляють тенденцію до розкладання з утворенням більш бідного Сульфуром сульфїду. Для Лантану температура дисоціації знаходиться в межах 1700-1800°C, але для Ітербію набагато нижче – 1000-1400°C. У разі Ітербію кінцевий продукт має склад Yb_3S_4 .

1.6 Сульфофториди лантанїдів

При взаємодії сульфїдів лантанїдів Ln_2S_3 із фторидами лантанїдів LnF_3 , взятих в еквімолярних співвідношеннях, утворюються сполуки складу $LnSF$ (де $Ln = La-Lu$). Оскільки радіус $4f$ -орбіталі невеликий, то кристалічні структури сульфофторидів лантанїдів в основному визначаються розмірним фактором РЗЕ. Кількість утворених структур є незначною.

Сульфофториди $LnSF$ кристалізуються у двох структурних типах:

1) тетрагональний - $LaSF$, $CeSF$, $PrSF$, $NdSF$, $SmSF$, $GdSF$, $TbSF$, $DySF$, α - YSF , α - $HoSF$, α - $ErSF$, зі структурним типом $PbFCl$. Сполуки $TmSF$, $YbSF$ та $LuSF$ з такою структурою утворюються під високим тиском (20-60 кбар) [77];

2) гексагональний – β - YSF , β - $HoSF$, β - $ErSF$, $YbSF$, $LuSF$ з параметрами решітки $a = 3,97 \div 4,05$, $c = 16,37 \div 16,51$ Å; $Z=4$; пр. гр. $P6_322$.

Сполуки $LaSF$ та $ErSF$ за характером розташування ліній на рентгенограмах не відносять до тетрагональної сингонії. В ІЧ спектрах сульфофторидів $SmSF$, $GdSF$ і $DySF$ є смуги поглинання з максимумами в областях 240 – 260 та 380 – 400 cm^{-1} . Спектри поглинання $HoSF$ і $ErSF$ дещо відмінні від спектрів $SmSF$, $GdSF$ і $DySF$, що узгоджується і з різницею в рентгенівських характеристиках [40].

У кристалічній структурі типу $PbFCl$ (тетрагональна, $P4/nmm$, $Z=2$) катіони Ln^{3+} оточені 9 аніонами ($4F^-$ та $5S^{2-}$) у вигляді квадратної антипризми.

Аніони виявляють тетраедричну (F^-) і квадратно-пірамідальну (S^{2-}) координацію навколо катіона Ln^{3+} , згідно з формулою Niggli

$$\infty \left\{ (M^{3+})(F^-)_{4/4}(S^{2-})_{5/5} \right\}.$$

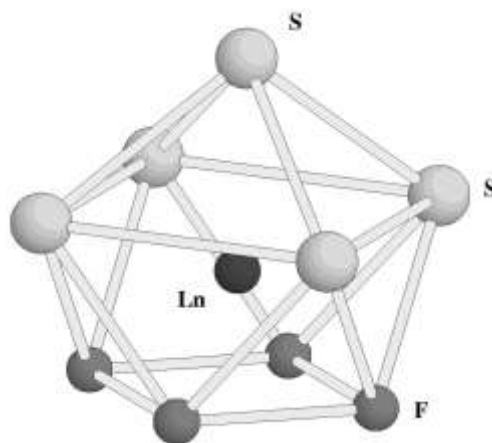


Рисунок 1.6 – Положення атома Ln в LnSF

Автори [78] усі сульфотрифториди LnSF поділяють на три типи: А – LaSF, В – YSF, С – LuSF (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – 3 типи LnSF та їх кристалохімічні характеристики

| LnSF | Сингонія | Пр. гр. | Об'єм ел. комірки, см ³ /моль | Параметри ел. комірки, Å | Z |
|------|---------------|----------------------|--|---------------------------------|---|
| LaSF | Тетрагональна | P4/nmm | 34.49(1) | a = 4,0438(4), c = 7,0041(7) | 2 |
| YSF | Гексагональна | P6 ₃ /mmc | 35.67(1) | a = 4,0513(4), c = 16,670(2) | 4 |
| LuSF | Тригональна | R3m | 33.82(1) | a = 3,9746(4), c = 24,629(3) | 6 |

На відміну від А – LaSF, кристалічні структури В – YSF і С – LuSF характеризуються наявністю двох кристалографічних нерівноцінних катіонів Ln³⁺. В обох випадках перший йон Ln³⁺ оточений шістьма тригонально антипризматичними йонами S²⁻, а другий йон Ln³⁺ у формі гексагональної біпіраміди скоординований вісьмома аніонами (6F⁻ и 2S²⁻).

1.6.1 Методи синтезу сульфотрифторидів лантанідів

Основним способом отримання сульфотрифторидів лантанідів є ампульний метод, коли суміш вихідних еквімолярних кількостей полуторних сульфідів і фторидів лантанідів спікають у вакуумованих кварцових ампулах в інтервалі температур 600-900°C протягом декількох годин [79, 80].

У роботах [77, 78] описано синтез сульфотрифторидів лантанідів (La-Nd, Sm, Gd-Lu), з використанням рідкісноземельного металу, Сульфуру і трифториду лантаніду, які беруться в еквімолярному співвідношенні 2:3:1. Шихту вміщують в танталову або ніобієву капсулу, яка вставляється в

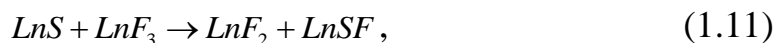
кварцову ампулу, вакуумується і запаюється. Синтез здійснюється при 850°C протягом декількох днів. Винятком є Європій та Ітербій, які не утворюють відповідних сульфотригідів в цих умовах. Однак, якщо в якості реакційної ампули використовувати Платину, то даним методом можна отримати і YbSF.

У [81] сульфотригиди отримують при взаємодії фторкарбонатів лантанідів з газоподібними сульфідуючими агентами ($H_2S + CS_2$) при температурі 400-600°C протягом 1-1,5 годин. В якості газу-носія використовують Гелій. Синтез проводять в кварцовому реакторі. Усередині реактора знаходиться графітовий човник з фторкарбонатом лантаніду. Сульфідуюча суміш разом з газом-носієм подається в реакційний простір зі швидкістю ~ 6 л/год. Недоліком даної методики є складність отримання вихідного фторкарбоната РЗЕ.

В роботі [82] описано спосіб отримання порошків LnSF (де Ln = La-Gd) шляхом термічної обробки мікро- й нанорозмірної шихти складу $Ln_2S_3-LnF_3(1:1)$. Отриману шихту розтирали й термічно оброблювали у попередньо вакуумованому реакторі в атмосфері Аргону, сульфідуючих та фторуєчих газів ($H_2S+CS_2+NH_4F$) при температурах 650-850°C. У перші хвилини реакції в місцях контакту частинок утворюється шар сульфотригідів, який є дифузійно-ускладнюючим шаром і уповільнює реакцію. Існують певні труднощі в отриманні нанорозмірних порошків, а також у створенні атмосфери сульфідуючих та фторуєчих газів при прожарюванні шихти.

У процесі синтезу сульфотригідів лантанідів крім LnSF утворюються й інші «супутні» фази. Авторами [83] синтезовано сполуку $Yb_3S_2F_4$, яку можна представити як $YbF_2 \cdot 2YbFS$. $Yb_3S_2F_4$ кристалізується у тетрагональній сингонії, пр.гр. $I4/mmm$, $a=3,8461(3)$ Å, $c=18,842(4)$ Å; $Z=2$. Кристалічна структура складається з двох шарів YbSF (структурний тип PbFCl) й одного шару YbF_2 (структурний тип CaF_2). Таким чином, в сполуці $Yb_3S_2F_4$ присутні два різновалентних катіона Yb^{2+} та Yb^{3+} .

В роботі [84] вивчалися умови утворення та кристалічна структура сульфотригідів $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$ (де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}$) у продуктах синтезу ПУМ LnSF . На думку авторів, утворення сполук $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$ відбувається за рахунок протікання окислювально-відновлювального процесу між відповідним сульфідом і фторидом Ln за схемами:



Чим більше схильність лантаніду при утворенні сполук реалізуватися з валентністю нижче, ніж 3, тим більше здатність до таких реакцій. Таку здатність можна описати якісним співвідношенням: $\text{Eu} > \text{Yb} > \text{Sm} > \text{Tm} > \text{Sc} > \text{Y} > \text{La} > \text{Gd} > \text{Nd} > \text{Dy} > \text{Ho} > \text{Lu}$ [85]. Таким чином, Європій не утворює фазу $\text{Eu}_3\text{S}_2\text{F}_4$ зважаючи на велику схильність до валентного стану (II) і нестабільності Eu(III) у відновлювальному сульфідному середовищі.

В [81] побудовано діаграму плавкості системи $\text{La}_2\text{S}_3\text{--LaF}_3$. Крива ліквідус містить один максимум, що відповідає хімічній сполуці LaSF . Температура плавлення $\text{LaSF} - 1810^\circ\text{C}$. Встановлено існування двох евтектик при складах: 20% мол. LaF_3 і 80% мол. LaF_3 . Також визначені температури плавлення для PrSF і $\text{NdSF} - 1760$ і 1870°C , відповідно.

Висновки до розділу 1:

Кожна специфічна область, де знаходить застосування сульфід Цинку, розробляє свої підходи, способи синтезу та практичного застосування оптичного матеріалу. Великий практичний інтерес представляє вивчення можливості отримання тонких плівок на основі сульфиду Цинку, що мають високі оптичні (область прозорості, коефіцієнт заломлення тощо) та експлуатаційні характеристики (механічна та термічна міцність, хімічна стійкість тощо).

Численність способів синтезу сульфиду Цинку, наведених в літературному огляді, не знімає питання про їх оптимізацію з метою отримання технологічного у використанні матеріалу, забезпечення фазової

однорідності при одночасній мінімізації вмісту шкідливих домішок (зокрема, оксигенвмісних). Складнощі при синтезі ZnS пов'язані також з труднощами отримання безоксигенового середовища, наявністю фазових переходів в сульфіді Цинку та легуючих домішках, летючості (схильність до сублімації) як самого матеріалу, так і вихідних реагентів (Цинку та Сульфуру), отримання однорідних кристалічних зразків. Для мінімізації вмісту Оксигену при синтезі необхідно застосувати сучасні методи очищення інертних газів.

Покращити характеристики ПУМ на основі ZnS передбачається шляхом їх легування сульфідами й сульфофторидами лантанідів. Для отримання однофазних і стехіометричних за складом матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками, потрібен детальний фізико-хімічний аналіз процесу отримання зразків, визначення оптимальних умов взаємодії при легуванні, а також співвідношення сульфідів Цинку і легуючої добавки.

Виходячи з поставленої задачі, об'єктами дослідження було обрано оптичні матеріали на основі сульфідів Цинку, отримані СВС, з розчинів і CVD способом, які в подальшому передбачається легувати сульфідами й сульфофторидами лантанідів.

Глава 2. Методи дослідження та реактиви

2.1 Методи дослідження

2.1.1 Термічний та термогравіметричний методи аналізу

Індивідуальні сульфідні, еквімолярні суміші сульфідів з відповідними фторидами, а також реакції взаємодії сульфідів і сульфохлоридів з оксидом Цинку термографічно вивчали на приладі "Derivatograph-1000" (MOM, Угорщина) в режимі безперервного нагріву зі швидкостями 5 або 10°C/хв. В залежності від типу зразку, зйомка кривих ТГА і ДТА проводили на повітрі, в середовищі гелію або у вакуумованих запаяних кварцових ампулах.

Нагрів проводили до 1200°C, чутливість по зміні маси (ТГ) – 100 мг. Для контролю температури використовували диференційну платина-платинородієву термопару. Результат вимірювань виводився на дисплей комп'ютера в режимі реального часу і у цифровому вигляді для подальшої програмної обробки. Зразки систем сульфідів і сульфохлоридів лантанідів з оксидом Цинку готували розтиранням в агатовій ступці, переносили в кварцові ампули з подальшим вакуумуванням при нагріванні до 400°C і запаювали. Маса зразків становила 500-700 мг. Зразком порівняння служив прожарений Al_2O_3 кваліфікації "х.ч." [86].

Для уточнення і віднесення термічних ефектів деяких зразків систем $ZnO-Ln_2S_3(2:1)$, $Ln_2S_3-LnF_3$ та $ZnO-LnSF$ проводили візуально-політермічний аналіз. Зразки систем поміщали в кварцову пробірку з подальшим нагріванням, вакуумуванням і запаюванням. Термообробку проводили від 500 до 900 °C з інтервалом 50-100°C і витримкою 2 години при кожній зупинці підвищення температури нагріву.

2.1.2 Спектроскопічні методи аналізу

Електронні спектри порошків знімали на спектрофотометрі Perkin-Elmer «Lambda-9» з приставкою для вимірювання відносних коефіцієнтів дифузного відбиття в режимі дифузного відбиття щодо еталонного зразка MgO [87, 88] в діапазоні довжин хвиль 200-2500 нм. Зразки безпосередньо перед вимірюванням розтирали в агатовій ступці до тонкодисперсного стану

(середній розмір зерен становив 10-20 мкм). Записували залежність $F(R)=f(\lambda)$, де λ – довжина хвилі, $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, яку можна представити таким співвідношенням:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (2.1)$$

де R – відносне відбиття, k – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання.

Точність калібрування довжин хвиль: $\pm 0,2$ нм для УФ та видимого діапазону, $\pm 0,8$ нм для ближнього ІЧ діапазону; відтворюваність вимірювань значень довжин хвиль: $\pm 0,05$ нм для УФ та видимого діапазону, $\pm 0,2$ нм для ближнього ІЧ діапазону. Похибки вимірювань за шкалою поглинання (функції Кубелки-Мунка, $F(R)$) включають: похибки, пов'язані з розсіюванням світла (0,0001% для УФ діапазону та 0,002% при 1690 нм).

Коливальні (ІЧ) спектри зразків записували в режимі пропускання на ІЧ Фур'є-спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США) в діапазоні хвильових чисел 4000-200 см^{-1} . Роздільна здатність краще, ніж 0,4 см^{-1} . Відношення сигнал/шум краще, ніж 50000:1. 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 та фоторезистору InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc., США), що охолоджується за допомогою рідкого Нітрогену, для ІЧ області спектру.

Спектри збудження і люмінесценції було скоректовано з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи і чутливості фотоелектронних приймачів. Інтегральну інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{л}}$) визначали, виходячи

з площі під контуром записаної смуги з використанням програми Origin 8.1.34.90 (OriginLab Corporation, США).

2.1.3 Рентгенівський фазовий аналіз

Фазовий склад індивідуальних сполук і багатокомпонентних систем ідентифікували методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-ЗУМ. Дифракційні спектри отримували в режимі безперервної зйомки з використанням $\text{Cu K}\alpha$ – випромінювання при Ni – фільтрі і наступних параметрах зйомки: ширина першої і другої щілини – 0,5 мм, ширина щілини перед лічильником – 0,5 мм. Плоскість зразка була встановлена на осі гоніометра з точністю 0,1 мм, похибка при визначенні нуля лічильника не перевищувала 1 мм.

Основним завданням рентгенофазового аналізу є ідентифікація різноманітних кристалічних фаз як індивідуальних сполук, так і їх сумішей на основі аналізу дифракційної картини, одержуваної при зйомці досліджуваного зразка. Когерентно розсіяні рентгенівські промені інтерферують між собою, при цьому дифракційною ґраткою для рентгенівського випромінювання служить кристалічна решітка речовини, оскільки міжплощинні відстані в кристалі можна порівняти з довжиною хвилі випромінювання. Визначення речовини в суміші проводиться по набору його міжплощинних відстаней і відносним інтенсивностям відповідних ліній на рентгенограмі.

Інтенсивність дифракційних максимумів залежить від багатьох характеристик полікристалічного порошку (ступінь досконалості кристалічної ґратки, дисперсність, текстурування) і є вторинним. Практично немає двох і більше сполук, дифрактограми яких збігалися б повністю.

За допомогою РФА вирішують задачі, пов'язані з визначенням виду фази, а також з'ясування відповідності очікуваної фази з досліджуваним зразком.

Крім того, при одному і тому ж вмісті фази, що визначається, інтенсивність її ліній змінюється в залежності від середнього коефіцієнту

поглинання рентгенівських променів в зразку, який, в свою чергу, може змінюватися зі зміною фазового складу в результаті хімічної взаємодії. Перелічені фактори ускладнюють кількісну оцінку фазових складових – продуктів хімічних реакцій і особливо в таких системах, як $\text{ZnS-Ln}_2\text{S}_3$ (LnSF), оскільки фізичний стан новоутворених фаз в багатокомпонентній системі є важко контрольованим. Ідентифікація проміжних фаз (в тому числі і рентгеноаморфних), що змінюють масовий коефіцієнт поглинання суміші, утруднена. Тому розподіл інтенсивностей окремих фаз в залежності від температури прожарювання і співвідношення реагентів не так характеризує їх кількісні співвідношення в суміші, скільки відображає послідовність процесів фазоутворення при взаємодії відповідних $\text{ZnO}(\text{ZnS})$ з сульфідами і сульфохторидами лантанідів. Але, у сукупності з іншими методами фізико-хімічного аналізу (наприклад, з ІЧ спектроскопією, СДВ, люмінесцентним методом аналізу), РФА дозволяє з високим ступенем достовірності визначити фазовий склад полікристалічного зразка.

Одержані у результаті зйомки міжплощинні відстані порівнювалися з даними з картотек Американського товариства по випробуванню матеріалів (ASTM) і Об'єднаного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS) для ідентифікації конкретних фаз.

2.1.4 Хімічний аналіз

Хімічний аналіз зразків ПУМ на основі ZnS проводили як на загальний вміст Сульфуру і Цинку, так і на оксид Цинку, елементний Сульфур, сульфід-йон та дисульфід-йон, а також на вміст лантаніду легуючої добавки.

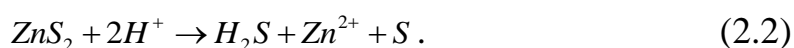
Визначення загального вмісту Цинку проводили методом комплексометричного титрування в аміачному середовищі (рН 9-10) з використанням еріохром чорного Т у якості індикатора [6, 89].

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 [90].

Оксигенвмісні домішки в аналізованому матеріалі визначали методом селективного розчинення. Вміст форми, що визначається, розраховували за кількістю Цинку, який перейшов у розчин. Найкращим розчинником для селективного вилучення оксиду Цинку з його сульфідів є оцтова кислота [91]. При нагріванні до кипіння у середовищі 1,5-2 М CH_3COOH протягом декількох хвилин оксид Цинку практично повністю переходить у розчин. У цих умовах сульфід Цинку практично не розчиняється.

При визначенні сульфату Цинку до наважки аналізованого сульфідів (0,500 г) додавали 50 мл H_2O і кип'ятили 30 хв. Переносили в мірну колбу, фільтрували і визначали вміст Цинку спектрофотометричним методом з ксиленоловим помаранчевим в ацетатно-аміачному середовищі [6]. Вміст Цинку встановлювали за градувальним графіком, побудованим в координатах: $A=0,0069C-0,0144$, де C – вміст Zn , мкг ($R^2=0.9988$).

Для оцінки вмісту полісульфідів у зразках їх обробляли HCl (1:1) при нагріванні. При цьому ZnS розчиняється з виділенням сірководню, а полісульфід (найімовірніше ZnS_2) реагує згідно з рівнянням:



Вміст ZnS_2 розраховували за формулою:

$$C_{\text{ZnS}_2} = \frac{2C_s \cdot 129,53}{64,14}, \% \text{ мас.}, \quad (2.3)$$

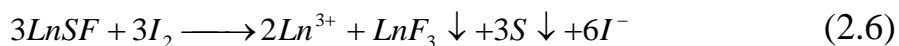
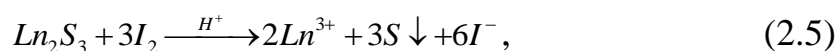
де C_s – знайдений вміст Сульфуру, % мас.; 129,53 – молярна маса ZnS_2 , г/моль; 64,14 – молярна маса Сульфуру в ZnS_2 , г/моль.

Оскільки при розкритті зразків соляною кислотою і наступній екстракції витягується сума, що складається з елементного Сульфуру, присутнього в аналізованому зразку, та елементного Сульфуру, що утворюється при взаємодії полісульфідів з кислотою, дійсний вміст полісульфідів у вихідному ZnS розраховували за формулою:

$$C_{\text{S}_2^-} = C_{\sum \text{S}_0} - C_{\text{S}_{\text{вих}}}. \quad (2.4)$$

Вміст сульфід-іонів в LnSF та Ln_2S_3 визначали за методикою, розробленою у відділі аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних

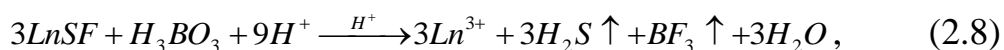
сполук ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. Зразки LnSF (Ln_2S_3) розчиняли надлишком титрованого розчину Йоду у присутності розбавленої сірчаної кислоти по схемам:



з подальшим титруванням надлишку Йоду тіосульфатом. Такий спосіб розкриття сульфідів і сульфофторидів лантанідів не вимагає строгого дотримання кислотності, практично виключає втрати H_2S , а елементний Сульфур, що утворився у результаті реакції, не заважає титруванню надлишку Йоду.

Правильність отриманих результатів контролювали шляхом варіювання наважок зразків аналізованих речовин.

Методика визначення фторид-йонів заснована на обробці LnSF (LnF_3) надлишком титрованого розчину H_3BO_3 в суміші з 1М розчином HNO_3 (HCl) за схемами:



видаленні BF_3 кип'ятінням розчину, переведенням надлишку H_3BO_3 в сильну маннітоборну кислоту та її алкаліметричному титруванні [92, 93].

Описана методика може бути застосована тільки до зразків LnF_3 і LnSF, які не пройшли високотемпературну обробку. Зразки, прожарені при високій температурі, розчинити в 1М HNO_3 (HCl) в присутності розчину H_3BO_3 неможливо без втрати Флуору. Тому визначення фторид-йонів в зразках, що піддалися високотемпературній обробці, проводили методом прямої потенціометрії з F-селективним електродом ICE-F⁻ 0.1. Електродом порівняння служив хлорсрібний електрод ЕВЛ-1МЗ. Вимірювання потенціалів здійснювали за допомогою рН-метра-мілівольметра рН-121 і МВП (малогабаритного вимірювача потенціалів йоноселективних електродів, створеного в Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища

і людини Міносвіти і науки України та НАН України) [94]. У досліджуваній розчин занурювали електроди, включали мішалку і після досягнення стійкого відліку потенціалу (3-5 хв) фіксували його значення. Відповідний цьому потенціалу вміст фторид-йону визначали за градувальним графіком.

Для визначення вмісту лантаніду в LnSF , Ln_2S_3 , LnF_3 використовували прецизійну і надійну комплексометрію [95]. Для переведення у розчин сульфідів лантанідів використовували звичайний кислотний розклад. Точну наважку Ln_2S_3 поміщали у склянку на 150 мл, змочували декількома краплями води, вносили 5-8 мл HNO_3 (1:3) і після перемішування додавали 35-40 мл води. Розчин упарювали практично насухо і повторювали процедуру розчинення двічі. Отриманий осад змочували водою, додавали 2-3 мл HNO_3 (1:3) і воду до повного розчинення солей.

Для фторидів і сульфогторидів лантанідів кращим є розкриття з використанням суміші $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-HNO}_3$ (НС1). Точну наважку LnF_3 або LnSF поміщали у фторопластовий стакан на 300 мл, додавали 25 мл 0,1М розчину H_3BO_3 , 150 мл 1М HNO_3 і нагрівали на піщаній бані до вологих солей. Додавали 5-7 мл води, 1-2 мл концентрованої азотної кислоти, перемішували і обережно нагрівали до повного розчинення солей.

Умови розкриття оброблених при високій температурі зразків більш жорсткі. Фториди лантанідів розкриваються тільки у суміші $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (але не з HCl , HNO_3) при багаторазовому додаванні суміші кислот і упарюванні розчинів насухо. Використання H_2SO_4 краще і при розчиненні сульфогторидів. До отриманого розчину проби LnSF (LnF_3) загальним обсягом 60-65 мл додавали ацетатний буферний розчин з рН 5,2-5,8 і у разі необхідності доводили за допомогою 10%-го розчину NaOH реакцію середовища до $5,5 \pm 0,3$. Додавали 3 краплі 0,2%-го водного розчину ксиленолового помаранчевого і титрували з мікробюретки 0,05М розчином ЕДТА до переходу забарвлення з рожевого на лимонно-жовте. Правильність отриманих результатів контролювали шляхом варіювання наважок аналізованих речовин.

2.1.5 Термічне випаровування у вакуумі

Тонкоплівкові покриття отримували шляхом термічного випаровування спресованого у таблетки модифікованого сульфїду Цинку на нагріті підкладки з різних матеріалів (оптичного скла К8, Германію, Кремнію) у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $2\cdot 3\cdot 10^{-3}$ Па (10^{-5} мм. рт. ст.). Випаровування проводили резистивним методом з молібденового човника з різними швидкостями нанесення при струмі, достатньому для початку випаровування.

Визначення показника заломлення (n) покриття проводили на мікроспектрофотометрі МСФУ. Для цього експериментальний матеріал наносили на клиноподібну (кут клину $\approx 12^\circ$) пластину з Германію з показником заломлення $n\approx 4.0$ і визначали коефіцієнт відображення (R) від клиноподібної пластини, вимірюючи екстремальні значення R на інтерференційній картині.

У програмі Optichar на основі отриманої інтерференційної картини розраховували показник заломлення на певних довжинах хвиль.

Коефіцієнт оптичного розсіювання покриття (σ) вимірювали на лазерному стенді з використанням He-Ne лазера ($\lambda=682$ нм) шляхом визначення відносного дифузного відбиття від підкладки в сфері, покритої MgO. Для цього досліджуваний зразок наносили на підкладку з кварцового оптичного скла, яке глибоко відшліфовано й відполіровано.

Для отриманих покриттів також досліджували такі характеристики, як адгезія до підкладки, механічна міцність, термічна стійкість. Шляхом візуального оцінювання стану покриття після нанесення, а також після його протирання серветкою зі спиртом визначали адгезію до підкладки. Механічну міцність покриттів визначали на приладі СМ-55 шляхом стирання покриття деталі гумовим стержнем, обгорнутим батистовою тканиною за кількістю обертів до руйнування покриття (появи кільцеподібної подряпини) або часткового руйнування згідно ОСТ 3-1901-85.

Термічну стійкість оцінювали як здатність витримувати термоудар у діапазоні перепаду температур від $+20^{\circ}\text{C}$ (кімнатна температура) до -196°C (температура кипіння рідкого Нітрогену) за час витримки 3-5 хвилин у рідкому Нітрогені шляхом якісної оцінки стану покриття.

Геометрія умов напилення оптичних покриттів відповідала технології промислового нанесення оптичних покриттів (асиметричне розташування джерела випаровування, обертання каруселі з підкладками, найменша відстань від джерела до підкладки – 300 мм). Температура конденсації варіювалася у межах від 30 до 400°C , швидкість конденсації становила 50-100 нм/с, товщина плівок – 0,2-2,0 мкм. Конденсацію покриттів здійснювали на неорієнтовані (скло К-8, оптичний кварц, Германій) підкладки. Перед нанесенням покриття підкладки піддавали очищенню. Контроль товщини плівок у процесі вакуумної конденсації здійснювали оптичними методами, вимірюючи поглинання або відбиття на контрольній довжині хвилі.

2.1.6 Методи дослідження тонких оптичних плівок

Оптичні константи у ІЧ області спектру визначали за допомогою спектрофотометру Vertex-70 (Bruker).

Вимірювання показників заломлення масивних зразків проводили іммерсійним методом під оптичним мікроскопом. Композити на основі сульфїду Цинку представляли собою полікристалічні порошки, оптично анізотропні або псевдоізотропні.

2.2 Реактиви

В якості вихідних речовин використовувалися наступні реактиви:

- оксид Цинку ZnO отримували прожарюванням при 1100°C $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «ос.ч.» ТУ 6-09-01-575-79;
- сульфід Цинку ZnS виробництва КНР;
- сульфід Цинку ZnS , виготовлений методом СВС;
- сульфід Цинку ZnS марки «ос.ч.», отриманий сірководневим способом, м.Ставрополь (РФ);

- сульфід лантанідів Ln_2S_3 (La, Ce-Lu), синтезовані на Дослідному заводі ФХІ з елементних Сульфуру та відповідного металу лантаніду ампульним методом;
- фториди лантанідів LnF_3 (La, Ce-Lu), синтезовані нами з оксидів лантанідів Ln_2O_3 за методикою, описаною в [96], а також з оксидів через гідрокарбонати за методикою, описаною в [97, 98];
- амоній біфторид $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ марки «х.ч.» ГОСТ 9546-60;
- кислота фтороводнева HF марки «ос.ч.» 16-4 МРТУ 6-09-4161-67 та марки «х.ч.» ГОСТ 10484-73;
- кислота азотна HNO_3 марки «х.ч.» ГОСТ 4461-77;
- йодид Цезію CsI марки «ос.ч.» 17-2 ТУ 6-09-4083-85;
- бромід Калію KBr марки «х.ч.» ГОСТ 4160-74;
- Гелій газоподібний стиснений особливої чистоти (фірма ТОВ «Айсблік», Україна, м.Одеса). Вміст Гелію $\geq 99,999\%$.
Вміст домішок, ppm ($10^{-4}\%$ об.):
об'ємна частка Нітрогену $\leq 0,2$;
об'ємна частка Оксигену $\leq 0,5$;
об'ємна частка Аргону $\leq 0,1$;
об'ємна частка Гідрогену $\leq 0,2$;
об'ємна частка Неону $\leq 5,0$;
об'ємна частка суми CO та CO_2 $\leq 0,1$;
об'ємна частка водяної пари $\leq 2,0$.
- Аргон газоподібний стиснений (фірма ТОВ «Айсблік», Україна, м.Одеса), перший сорт ГОСТ 10157-79. Вміст Аргона $\geq 99,987\%$.
Вміст домішок, не більше чим, ppm ($10^{-4}\%$ об.):
об'ємна частка Нітрогену ≤ 100 ;
об'ємна частка Оксигену ≤ 20 ;
об'ємна частка суми CO та CO_2 ≤ 10 ;
об'ємна частка водяної пари ≤ 10 .

2.3 Установа для термообробки зразків

Процеси взаємодії компонентів (ZnS , ZnO та Ln_2S_3 , $LnSF$) проводилися в установці (рис. 2.1), зібраній у відділі хімії функціональних неорганічних матеріалів ФХІ НАН України.

Установа для синтезу і термообробки зразків в контрольованій атмосфері (рис.2.1) складається з декількох вузлів.

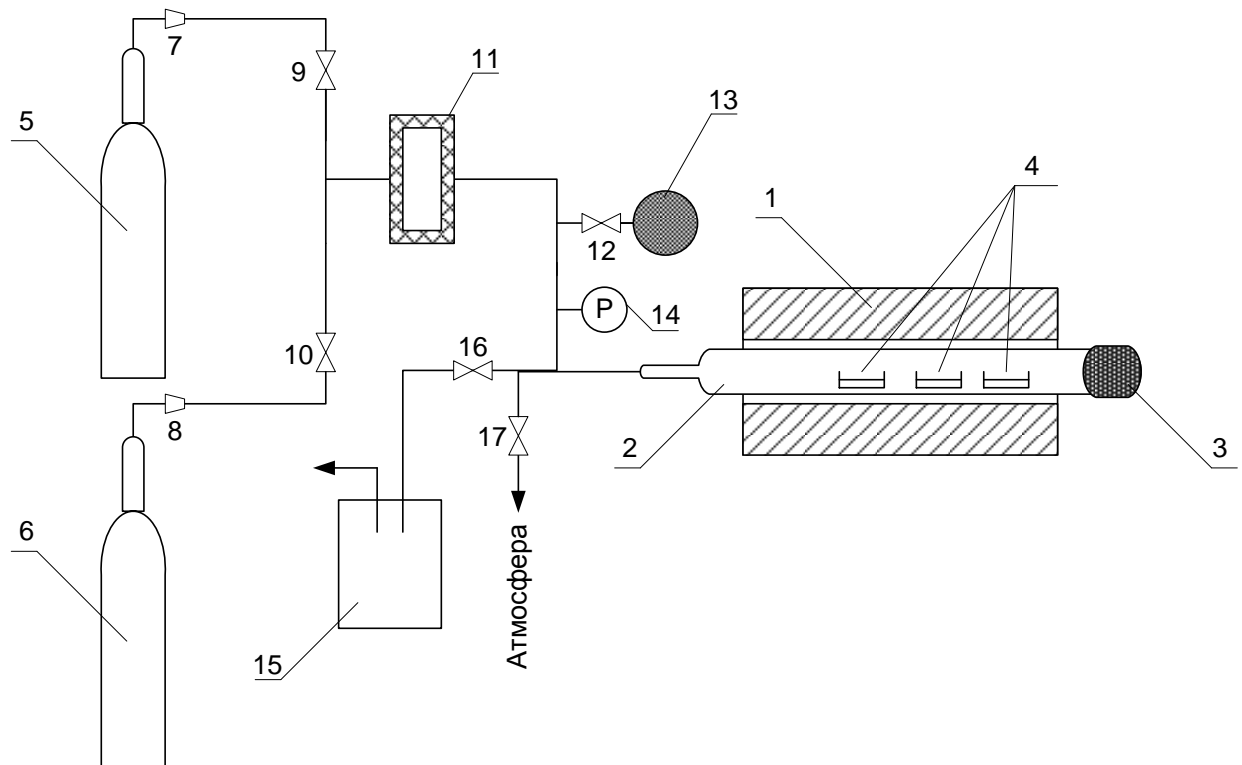


Рисунок 2.1 – Схема пристрою для синтезу і термообробки зразків матеріалів в контрольованій атмосфері до $1200^{\circ}C$:

1 – високотемпературна піч; 2 – реактор з кварцового скла; 3 – пробка з термостійкої гуми; 4 – човники із зразками; 5, 6 – балони з інертними газами (Ar , He , N_2); 7, 8 – редуктори; 9, 10, 12, 16, 17 – кульові крани; 11 – очищувач газу; 13 – демпфер; 14 – манометр; 15 – вакуумний насос

У якості нагрівальної частини (1) використовується універсальна високотемпературна трубчаста піч фірми «Nabertherm» (Німеччина) модель RHTC 80-450-15 з нагрівальними елементами з карбіду Кремнію і вбудованим розподільним пристроєм з контролером. Зовнішній діаметр

робочої труби 80 мм (нагрівальна довжина робочої зони труби 450 мм). Максимальна температура 1500°C досягається при деяких змінах конструкції печі. Блок управління печі дозволяє здійснювати нагрів в робочій зоні з необхідною швидкістю підйому, а також здійснювати ізотермічний нагрів при різних температурах.

Температура камери печі вимірюється і регулюється за допомогою платина-платинородієвої термопари тривалого використання PtRh-Pt-типу.

Для прожарювання у середовищі інертного газу або у вакуумі використовується кварцовий реактор (2), виготовлений із прозорого кварцового скла ГСТ 21-42-90, зовнішній діаметр 60мм (товщина стінок – 2.5 мм). Пробка з термостійкої гуми (3) дозволяє здійснювати завантаження і вивантаження зразків, розміщених у човниках з кварцового скла, електрокорунду або тиглів з скловуглецю (4). Вакуумний пост для вакуумування кварцового реактора складається з одноступінчатого керованого вручну вакуум-насосу (15) з поворотним краном, приєднаним до виходу газу, проміжного крана для виходу газу, кульового крана, манометра (14). Максимально досяжний кінцевий тиск у робочому реакторі приблизно 10^2 Па.

Системи подачі газу складаються з балонів (5, 6) із стисненими газами (Аргон, Гелій, Нітроген) з редукторами (7, 8), що дозволяють знижувати тиск газу до необхідного. Регулювання здійснюється вручну. Для доочистки інертного газу застосовується очищувач газу (11) виробництва фірми VICI VALCO INSTRUMENTS CO. INC. (США), модель HP2 (очищувач Гелію) для очищення тільки інертних газів (Аргон, Неон, Криптон, Ксенон і Нітроген) до рівня наявності активних газоподібних домішок 10^{-6} частки. При вмісті на вході у газі сумарно 10^{-5} частки домішок, при очищенні вміст їх стає на два порядки менше для H_2O , H_2 , O_2 , N_2 , NO , NH_3 , CO , CO_2 і CH_4 . Повністю видаляються домішки CF_4 , CCl_4 , SiH_4 і легкі вуглеводні. Основний агент очищувача – це геттерирований (газопоглинаючий) сплав. Коли геттер нагрівається, оксидна плівка на поверхні частинок усувається, дозволяючи

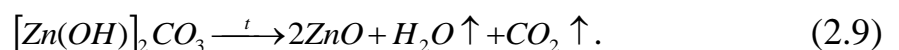
Гелію (та іншим газам, які очищуються) дифундувати в об'єм частинки геттера. Через газопроникність кварцового скла при високих температурах робочий тиск у реакторі підтримується надлишковим по відношенню до атмосферного (приблизно 1,05 - 1,1 атм) і контролюється манометром (14). Для гасіння або запобігання коливань тиску у реакторі застосовується демпфер (13), що являє собою гумовий балон.

Час та температура синтезу для кожного конкретного зразка підбиралися індивідуально. Дана установка дозволяє проводити дослідження систем на повітрі, у вакуумі й у середовищі інертних газів (He, Ar, N₂).

2.4 Отримання оптичних матеріалів

Одним з найпоширеніших методів отримання ZnS у промисловості є технологія СВС за наступною методикою. Сульфід Цинку виготовляли з елементних Цинку й Сульфуру у атмосфері високо очищеного Аргону. Зважаючи на випаровування Сульфуру у процесі синтезу, його брали з 10%-вим надлишком. Вихідну суміш Цинку й Сульфуру перемішували і гомогенізували у млині з порцеляновими кулями. З отриманої шихти формували циліндри діаметром до 60 мм та висотою до 200 мм у прес-формах під тиском $\sim 10^8$ Па. Зразки поміщали у тиглі з кварцового скла, а потім у товстостінний металевий реактор, який заповнювали інертним газом. В результаті отримували продукт у вигляді плавленої маси, на поперечному перерізі якої виявлялися три зони, що відрізняються за кольором та зернистістю (центральна становила близько 10%, середня – 80-90% та найтонша – зовнішня частина).

Моделювання процесів взаємодії оксидної домішки, що міститься в ZnS, з легуючими добавками (сульфідами й сульфофторидами лантанідів) проводили на базі ZnO, отриманого методом термічного розкладання гідроксокарбонату Цинку за схемою:

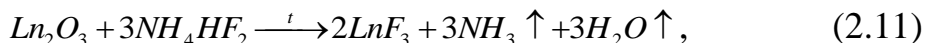


Одержаний продукт мав вигляд білого пухнастого порошку.

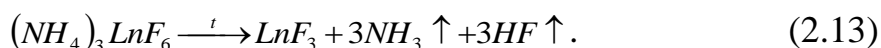
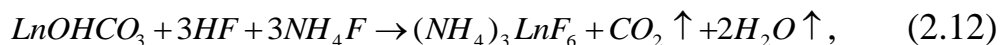
Сульфід лантанідів одержували синтезом з елементних металів та Сульфур шляхом тривалої термообробки в ампулах з кварцового скла:



Фториди лантанідів одержували твердофазним фторуванням оксидів лантанідів біфторидом амонію:



Також деякі фториди лантанідів одержували взаємодією основних карбонатів лантанідів (отриманих з оксидів лантанідів) з фтороводневою кислотою з подальшим випаровуванням та додаванням фториду амонію (3 моль на 1 моль LnF_3). Далі слідувала сушка при $120^\circ C$ і прожарювання у вакуумі повільним нагріванням до $600^\circ C$ для розкладання комплексів $(NH_4)_3LnF_6$ до індивідуальних фторидів лантанідів [97, 99].

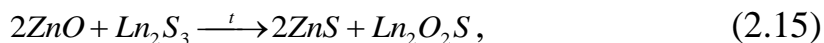


Синтез сульфотрифторидів за схемою:



проводили шляхом тривалого (~6 год.) прожарювання таблетованих сумішей фторидів й сульфідів лантанідів при $700 - 1100^\circ C$ у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі РНТС 80-450 виробництва «Nabertherm» (Німеччина) в інертному середовищі (Аргон з додатковою очисткою), а також у вакуумованих кварцових ампулах.

Процеси взаємодії між ZnO та легуючими добавками (Ln_2S_3 , $LnSF$) проводили за схемами:



шляхом термообробки сумішей при $700-1100^\circ C$.

Глава 3. Дослідження зразків ZnS та прогнозування процесів, що відбуваються в системах ZnS (ZnO) – Ln₂S₃ (LnSF)

3.1 Вивчення сульфїду Цинку, отриманого різними способами

Для дослідження було обрано зразки сульфїду Цинку, отриманого різними технологічними способами та вироблені різними країнами:

- 1) CVD способом (виробництва КНР, далі ZnS-China);
- 2) CBC способом (Спільне українсько-американське науково-виробниче підприємство «Нові матеріали та технології» (НМТ), м. Одеса);
- 3) сірководневим способом (ЗАТ «НВФ «Люмінофор» (раніше Всесоюзний науково-дослідний інститут люмінофорів та особливо чистих речовин, ВНДІЛюмінофорів), м. Ставрополь).

Усі зразки представляли собою сертифікований промисловий продукт, придатний для використання у якості плівкоутворюючого матеріалу або сировини для виробництва масивних оптичних виробів.

Відмінності у методах синтезу, чистоті вихідних реагентів та їх співвідношенні, призводять до отримання сульфїду Цинку різного фазового та гранулометричного складу. Кінцевий продукт може містити оксигенову складову (ZnO, сульфат Цинку, тверді розчини на основі сульфїду Цинку або оксиду Цинку), Сульфур, вологу, а також домішки інших елементів. Робота з досліджуваними зразками починалася з ідентифікації складу, визначення основних фаз (у тому числі оксигенвмісних) та відповідності стехіометричному співвідношенню.

Зразок ZnS-China. Отримано у кількості близько 100г (усереднено та відібрано з промислової партії, закупленої Казенним підприємством спеціального приладобудування «Арсенал», м. Київ) та являє собою дрібні шматочки розміром 3-10 мм, різноманітної форми та маси. Гранули ZnS-China мають сірувато-жовте забарвлення (рис.3.1). Для подальшого вивчення зразок подрібнювався в агатовій ступці до отримання однорідного порошку сірувато-жовтого кольору.

РФА зразку ZnS-China показав наявність у складі двох фаз: у більшій кількості фази сфалериту (кубічна модифікація) та у якості домішки – фази вюртциту (гексагональна модифікація). Індивідуальну фазу ZnO методом РФА виявити не вдалося, можливо через її незначний вміст або впровадження у кристалічні решітки ZnS, переважно вюртцитного типу.



Рисунок. 3.1 – Зовнішній вигляд зразку ZnS-China

Хімічний аналіз зразку ZnS-China дав наступні результати. Вміст $ZnSO_4$ встановлено на рівні менш 0,01% мас. Вміст Цинку у розчинній формі ZnO складає 0,42% мас., або $(0,37 \pm 0,04)\%$ мас. у перерахунку на Zn. Загальний вміст Цинку в ПУМ складає $(66,41 \pm 0,06)\%$ мас. З урахуванням Цинку, що міститься у розчинній формі ZnO, це становить 66,04 % мас., що помітно менше, ніж теоретичний вміст Zn в ZnS (67,09 % мас.). З урахуванням того, що значна частина ZnO може входити у кристалічну структуру ZnS у формі твердого розчину, реальний вміст Zn в ZnS може виявитися нижчим.

У зразку знайдено 0,05% елементного Сульфуру. Визначення вмісту полісульфідів призводить до значень 0,37% мас. для не прожареного та 0,24% мас. для прожареного при 600°C в інертному середовищі зразку.

Таблиця 3.1 – Результати визначення полісульфіду (ZnS_n) у зразках ПУМ ZnS виробництва КНР

| № п/п | Зразок | m_{ZnS} , Г | Δm_{So} , Г | C_{So} , % мас. | C_{ZnS_n} , % |
|-------|---------------|---------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | Контр. дослід | - | 0,00015 | - | - |
| 2 | ZnS вихідн. | 1,5001 | 0,0014 | 0,093 | 0,37 |
| 3 | ZnS 600°C, Ar | 1,5000 | 0,0009 | 0,060 | 0,24 |

Однак наведені значення відносяться до полісульфіду, який розкладається соляною кислотою. Загальний вміст Сульфуру в ПУМ ZnS становить $(32,90 \pm 0,20)\%$ мас., що практично збігається з теоретично розрахованим значенням (32,91% мас.). Певно, це пов'язано з протилежним впливом домішок ZnO і ZnS_n на склад зразка.

Вміст домішок визначали за різницею між теоретично розрахованим і експериментально визначеним значенням кількості загального Цинку. Встановлено, що це значення (Δw) становить 0,68% мас. Оскільки експериментально визначене і теоретично розраховане значення вмісту загального Сульфуру практично ідентично, то значення Δw цілком відповідає вмісту Оксигену в зразку. Звідси нескладно розрахувати масову частку ZnO, яка становить близько 3,5% мас. З урахуванням вмісту «вільного» оксиду Цинку (0,42% мас.), можна зробити висновок, що значна частина всього ZnO (понад 3% мас.) знаходиться, вочевидь, у формі твердого розчину ізоморфного заміщення в матриці ZnS (вюртцитної модифікації) і не може бути виявлена методом РФА.

Також була проведена оцінка форм знаходження Сульфуру у матеріалі. Розрахунковий вміст Цинку, що припадає на домішку ZnO, становить 2,78% мас. Тому вміст в сульфідній частині матеріалу становить 63,63% мас. В результаті отримуємо, що співвідношення Zn:S становить 1:1,058, тобто формула сполуки може бути записана як ZnS_{1,058}. Таким чином, певна частина Сульфуру (5,8% мол.), напевно, знаходиться у формі полісульфіду ZnS₂. Оскільки розчинна в HCl частина полісульфіду становить 0,37% мас., можна також зробити висновок, що більша частина полісульфіду, як і ZnO, входить в структуру твердого розчину на основі ZnS (найбільш ймовірно, вюртцитної модифікації). Таким чином, очевидним є наявність взаємозв'язку між вмістом домішки ZnO і відхиленням від стехіометрії ZnS в сторону надлишку Сульфуру [100].

РФА сульфїду Цинку, отриманого СВС способом, показує, що у 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. У якості домішкових, присутні поліморфні модифікації ZnS, які не відповідають відомим у літературі формам (ZnS-2H, ZnS-3C, ZnS-8H, ZnS-9R та ін. [101, 102].

Найбільший вміст сфалеритної модифікації (ZnS-3C) має центральна зона експериментального зразка, в якій ZnS-3C є основною складовою ($a=5,406(1) \text{ \AA}$). Периферійна зона, поруч з ZnS-3C ($a=5,406(7) \text{ \AA}$), містить значну кількість ZnS-2H ($a=3,820(1) \text{ \AA}$, $c=6,251(2) \text{ \AA}$). Інші зони мають проміжне співвідношення за вмістом ZnS-3C і ZnS-2H [35, 36].

Зразок ZnS, отриманий сірководневим способом являє собою спресовані таблетки діаметром 12-25 мм та висотою 5-15 мм. Рентгенівський фазовий аналіз показує, що в даному зразку ZnS знаходиться в двох, практично рівних за вмістом, модифікаціях (вюртцит і сфалерит). Періоди кристалічних решіток складають $a=3,822(4) \text{ \AA}$, $c=6,256(6) \text{ \AA}$ (ZnS-2H) та $a=5,407(5) \text{ \AA}$ (ZnS-3C), відповідно.

РФА 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, $a=3,818(1) \text{ \AA}$, $c=6,252(1) \text{ \AA}$.

Для визначення наявності різних домішок у вихідних зразках сульфиду Цинку, а також стабільності на повітрі при підвищеній температурі, було проведено термогравіметричний аналіз. Як показано на рис. 3.2 (а), зразок починає втрачати масу практично з початку нагріву. Це може бути пов'язано з наявністю сорбованої вологи в матеріалі. Другу ступінь втрати в інтервалі 215-335°C можна пов'язати з вигоранням надлишкового Сульфуру, що присутній в зразку. Далі слідує плато аж до 540°C, що підтверджує стабільний стан, з подальшим початком окиснення самого сульфиду Цинку, що виражається потужним екзоефектом, максимум якого припадає на 648°C. Подальший же нагрів призводить до повного окиснювання вихідного ZnS.

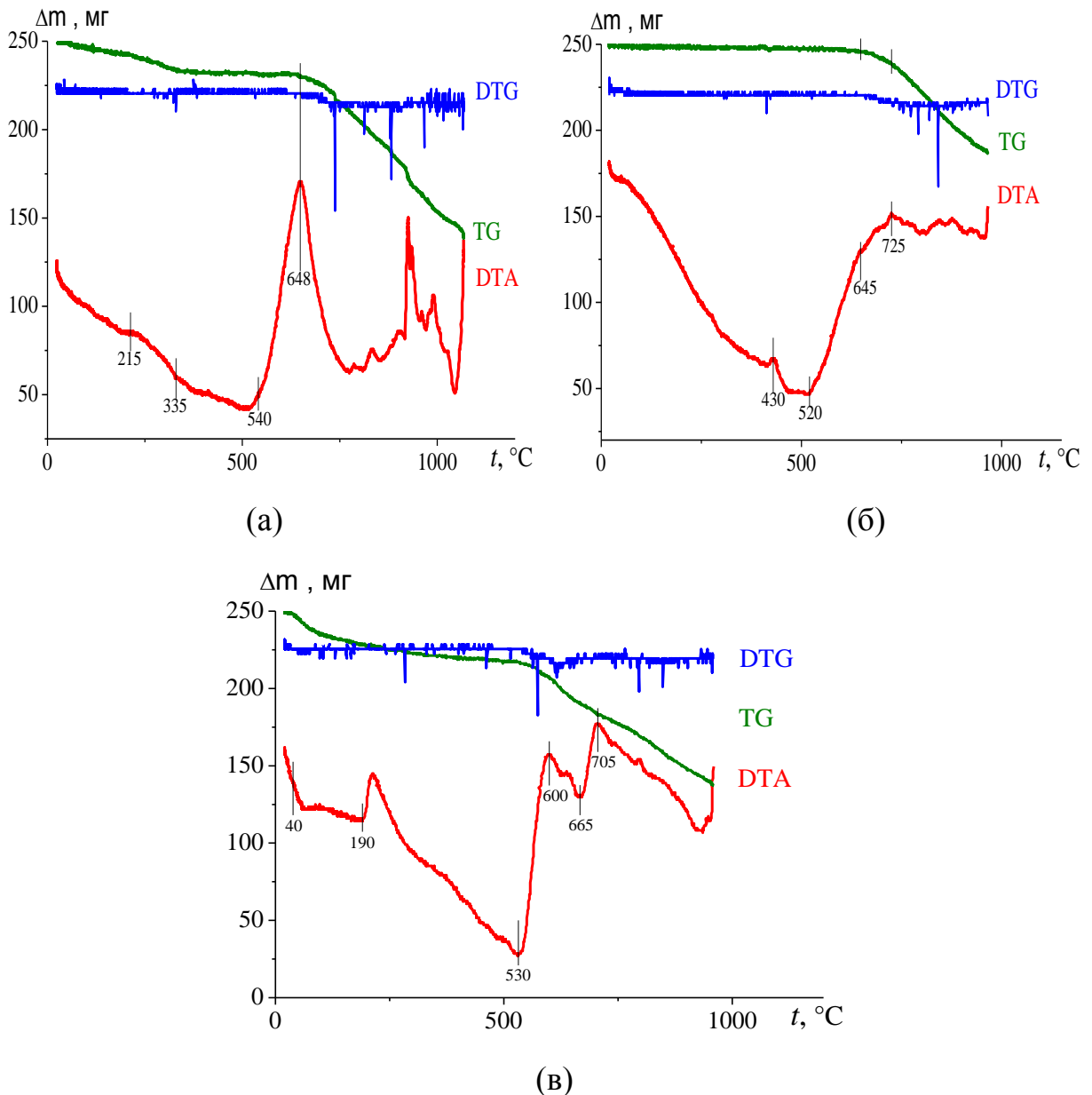


Рисунок 3.2 – Термограми зразків сульфиду Цинку на повітрі:

а) CBC; б) ZnS-China; в) сірководневий спосіб

Зразок ZnS-China починає втрачати масу при 645°C (рис. 3.2 (б)). Однак в інтервалі 430-520°C спостерігається виражений ендоефект без характерного максимуму, який супроводжується незначною (~ 2%) втратою маси, вочевидь пов'язаної з випаровуванням надлишкового Сульфуру. Після 645°C матеріал починає активно втрачати масу, що пов'язано з окисненням Оксигеном повітря за наступною схемою:



Як видно з термогравіметричного аналізу сульфїду Цинку, отриманого сїрководневим методом (рис. 3.2 (в)), відразу ж після початку нагрівання зразок починає втрачати масу, що пов'язано з видаленням води (вочевидь, сорбованої) і підтверджується розтягнутим ендоефектом в інтервалі 40-190°C, причому остання температура свідчить про міцне утримання води тонкодисперсним матеріалом (для сульфїду Цинку відомий кристалогідрат – Цинк сїрчаний одноводний $ZnS \cdot H_2O$). Інтервал 200-530°C пов'язаний з відносно невеликою втратою маси з одночасним вираженням і тривалим ендоефектом, результуючим, вочевидь, розкладання можливих полісульфїдів і видалення Сульфуру. Подальший нагрів викликає багатоступеневу втрату маси зразку і характеризується кількома ендоефектами з мінімумами при 625 та 665°C, що можна з упевненістю віднести до окиснення сульфїду Оксигеном повітря.

Основна втрата маси всіх зразків спостерігається до 450°C, а після 650°C починається окиснення ZnS . У зв'язку з тим, що всі різновиди сульфїду Цинку містять різне співвідношення кубїчної і гексагональної фаз, а також різноманїтні домішки, можна припустити, що в інтервалі температур від 450 до 650°C відбувається впорядкування їх кристалїчних решіток. Про це говорять виражені термічні ефекти при сталості маси зразків. Це також можна пояснити рівномірним розподїлом домішки оксиду Цинку в кристалах ZnS .

На спектрах дифузного відбиття зразків ZnS різного складу в УФ діапазоні проявляється інтенсивна смуга переносу заряду ($S^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$), що простягається аж до видимого діапазону, що і підтверджується жовтуватим забарвленням зразків (рис.3.3). Прожарювання в середовищі інертного газу при 600°C і 800°C призводить до послаблення забарвлення і деякого зменшення інтенсивності смуг. Ймовірно, це вказує на наявність свехстехїометричного Сульфуру в складі ПУМ ZnS як в зразку, отриманому СВС способом (що й зрозумїло, враховуючи умови синтезу та склад шихти), так і в зразку ZnS -China.

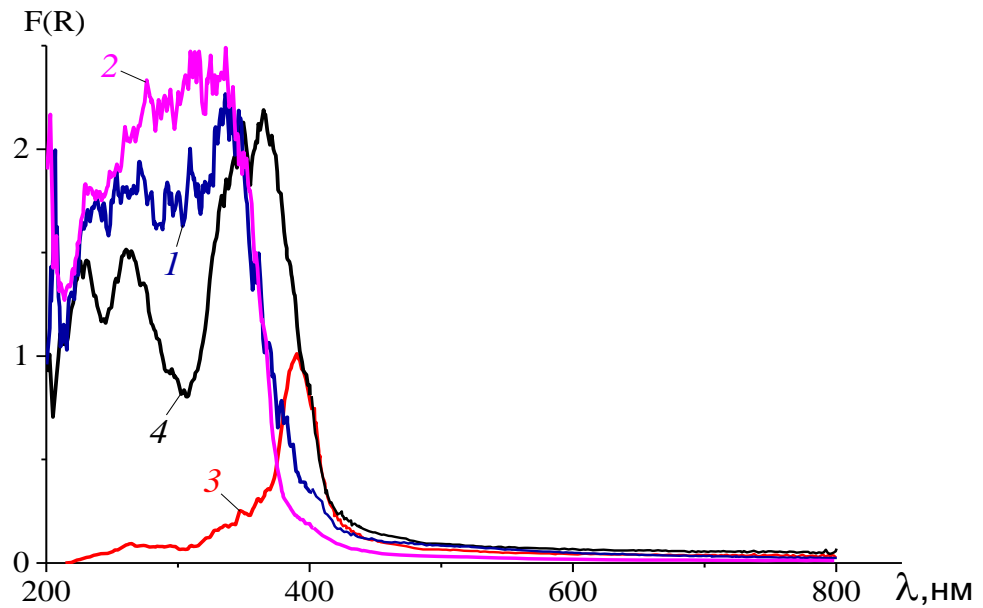


Рисунок 3.3 – Спектри дифузного відбиття зразків: 1) ZnS-China, 2) СВС; ZnS-China, прожарених при 600°C (3) і 800°C (4)

ІЧ спектр пропускання ПУМ ZnS-China (рис.3.4, кр.1) вказує на наявність в зразку деякої кількості сорбційної води, про що свідчать смуги валентних і деформаційних коливань зв'язків О–Н в $(\text{H}_2\text{O})_n$ з мінімумами при 3468 і 1656 cm^{-1} , відповідно.

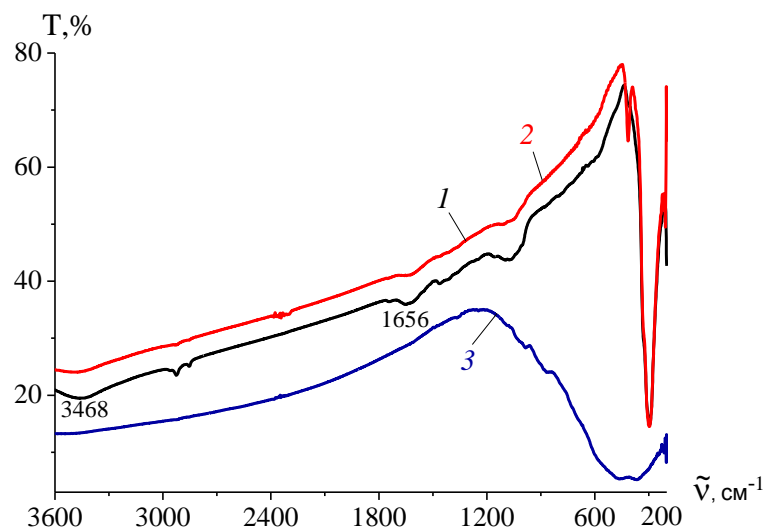


Рисунок 3.4 – ІЧ спектри пропускання зразків ПУМ ZnS: 1) ZnS-China, 2) СВС та 3) оксиду Цинку ZnO

Смуга валентних коливань зв'язків Si–O в області 1050-1100 cm^{-1} , супутня практично всім зразкам, оброблюваним в скляному або фарфоровому посуді (а також при температурних обробках в реакторах з

кварцового скла), має місце і в даному випадку. Спектральна область 500-200 cm^{-1} відноситься до валентних решіткових коливань зв'язків Zn-S. Деяке викривлення спектру (наявність плеча) в області 480-400 cm^{-1} , яка є сумісним з появою чітко вираженого піку при 415 cm^{-1} для СВС зразку, вказує на присутність оксидних домішок (в основному ZnO) в досліджуваному зразку.

Доволі чітко виражені екстремуми при $\tilde{\nu} \sim 210\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ дозволяють припустити наявність полісульфідних груп S^{2-}_n в обох зразках, що визначає їх жовтувате забарвлення [5].

3.2 Синтез та вивчення сульфогторидів лантанідів

В літературному огляді наведено способи синтезу сульфогторидів лантанідів, при яких початкове співвідношення компонентів в шихті не змінюється в кінцевому продукті, що обумовлює суворе дотримання стехіометрії. Тому на перший план виходить визначення інших параметрів синтезу. Для визначення оптимальних умов отримання цих сполук необхідно визначити температурні інтервали взаємодії вихідних реагентів. Для цього було записано термограми вихідних еквімолярних сумішей сульфідів та фторидів лантанідів (рис. 3.5). Вперше нами було проведено синтез цих матеріалів (у вакуумованих кварцових ампулах об'ємом до 10cm^3) та термографічні дослідження (в судинах Степанова об'ємом $1\text{-}1,5\text{cm}^3$) [103].

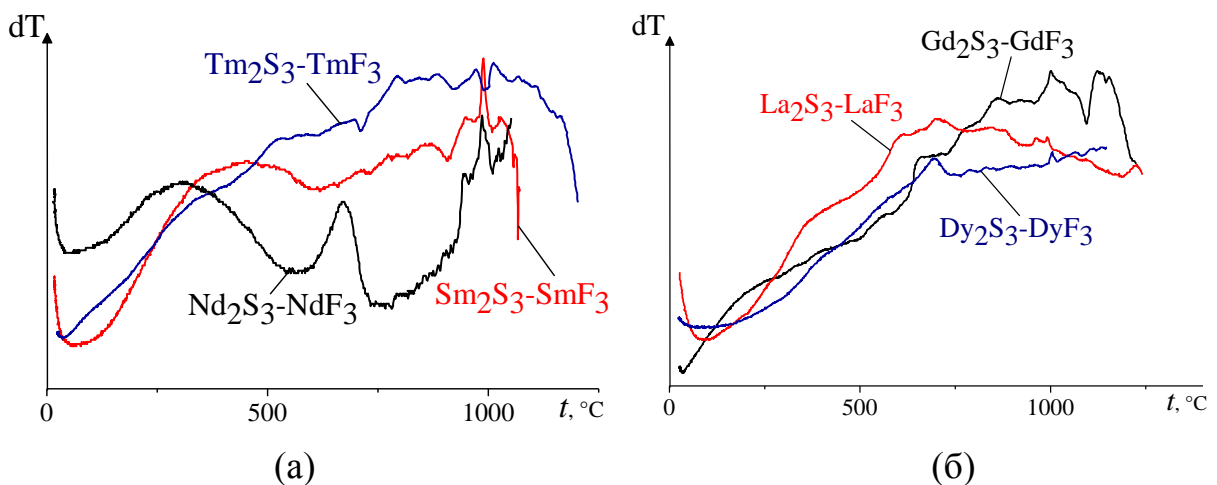
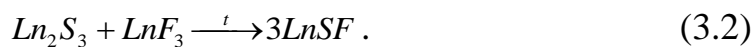


Рисунок 3.5 – Термограми систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-LnF}_3$ (1:1), де Ln – Nd, Sm, Tm (a) та Ln – La, Gd, Dy (б)

Взаємодія реагентів відбувається за складним багатостадійним процесом та супроводжується наявністю ряду теплових ефектів, які свідчать про протікання реакції з утворенням сульфогторидів лантанідів за схемою:



Так, при синтезі NdSF спостерігається одиночний яскраво виражений екзоэффект в інтервалі 595-700°C з максимумом при 670°C. Далі в інтервалі температур 930-1050°C проявляється широкий екзоэффект з рядом максимумів. Для SmSF характерна наявність декількох слабо виражених екзоэффектів в інтервалі 600-905°C. Це, вочевидь, можна пояснити невеликою домішкою Sm^{2+} в сульфіді Самарію, тому синтез сульфогториду відбувається через ряд проміжних сполук. В інтервалі від 950 до 1060°C спостерігається картина, подібна термограмі синтезу NdSF в тому самому проміжку температур. Продукт взаємодії Tm_2S_3 та TmF_3 через наявність катіонів Tm^{2+} (що підтверджено спектрами ДВ в УФ діапазоні), крім основної фази $TmSF$, може містити домішки таких сполук, як $Tm_3S_3F_2$, $Tm_3S_2F_4$, Tm_2SF_3 та ін. Це проявляється наявністю великої кількості слабовиражених екзоэффектів в межах 615-815°C, а також ендоефекту (в інтервалі 700-730°C). При 920-1050°C спостерігається пологий подвійний екзоэффект з мінімумом між ними при 990°C.

Для системи Dy_2S_3 - DyF_3 добре проявлено екзоэффект з максимумом при 695°C (як і у випадку з Неодимом), а другий, менш виражений, при 1005°C. Для систем La_2S_3 - LaF_3 та Gd_2S_3 - GdF_3 просліджується широкий температурний інтервал взаємодії вихідних компонентів (сульфідів та фторидів), що вочевидь, також пов'язано з електронною структурою катіонів (La – незаповнена $4f$ -орбіталь, Gd – заповнення $4f^7$). На термограмі системи Gd_2S_3 - GdF_3 присутні два потужні екзоэффекта в інтервалі 960-1150°C з мінімумом між ними при 1095°C.

Можна припустити, що взаємодія сульфідів лантанідів з фторидами лантанідів відбувається в інтервалі 600-900°C з утворенням відповідних сульфогторидів, а екзоэффекти при температурах вище 950°C, найбільш

ймовірно, пов'язані із взаємодією продуктів реакції зі стінками кварцових ампул. Температурні діапазони утворення сульфогторидів деяких лантанідів представлено в табл.3.2.

Таблиця 3.2– Значення температур утворення LnSF

| Система | $\text{La}_2\text{S}_3\text{--}\text{LaF}_3$ | $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{--}\text{NdF}_3$ | $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--}\text{SmF}_3$ | $\text{Gd}_2\text{S}_3\text{--}\text{GdF}_3$ | $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{--}\text{DyF}_3$ | $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{--}\text{TmF}_3$ |
|------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Інтервал взаємодії, °C | 570-880 | 595-700 | 600-905 | 630-880 | 615-740 | 615-890 |
| Максимум, °C | 700 | 670 | 860 | 860 | 695 | 790-885 |

Таким чином, синтез сульфогторидів лантанідів відбувається до 900°C й отримані сполуки LnSF стабільні до 1100°C. Це слід взяти до уваги при отриманні легованого матеріалу на основі сульфїду Цинку.

Крім того, зразки систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-LnF}_3$ вивчали візуально-політермічним методом. Суміш поміщали в кварцову ампулу, яку в подальшому вакуумували та запаювали. Режими відпалу: нагрівання в області температур 500-900°C з інтервалом в 50°C й витримкою 2 год. при кожній температурі.

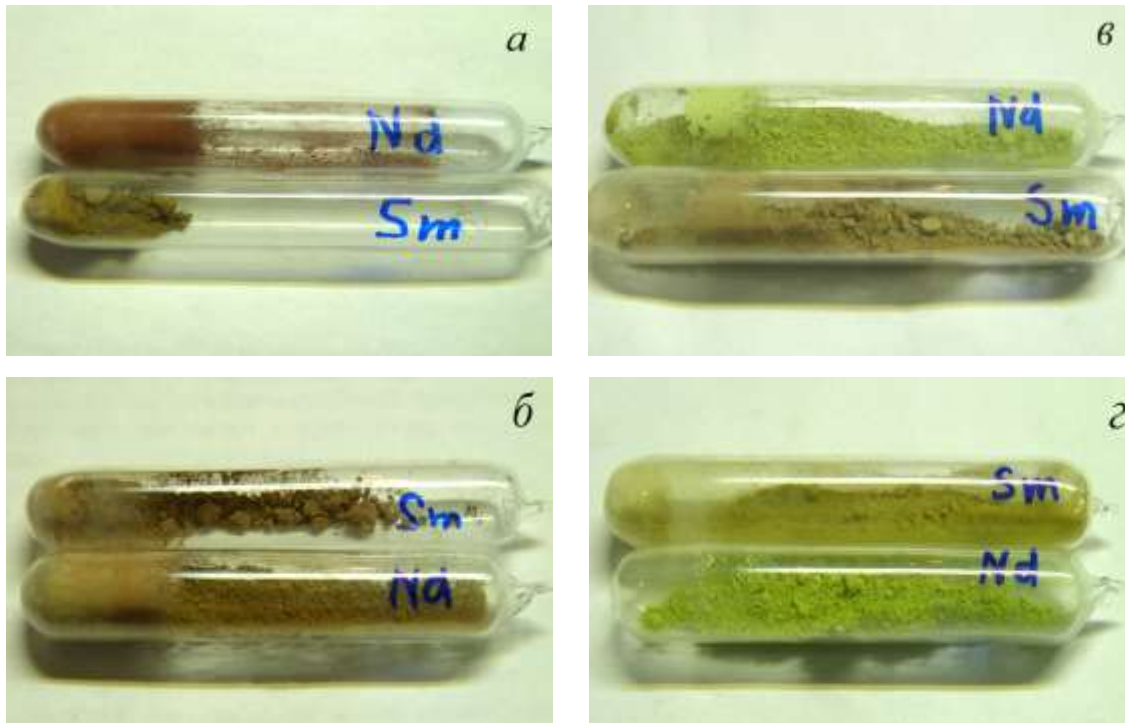


Рисунок 3.6 – Зміна забарвлення систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-LnF}_3$ (де Ln – Sm, Nd) в процесі термічної витримки при різних температурах:

а) вихідний зразок; б) 600°C; в) 700°C; г) 800°C

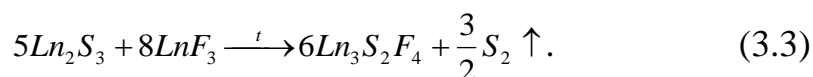
У зв'язку з тим, що вихідні компоненти мають характерні, яскраві забарвлення, то різка зміна забарвлення продуктів реакції дозволяє наочно судити про протікання реакції утворення сульфофторидів (табл. 3.3).

Максимальна ступінь взаємодії вихідних компонентів, яка визначається по зміні забарвлення вихідної шихти (рис. 3.6), співпадає з екстремумом на термограмі відповідної системи.

Таблиця 3.3 – Кольорові характеристики вихідних компонентів і продуктів реакції

| Ln | Ln₂S₃ | LnF₃ | 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, в разі синтезу сульфофторидів Лантану, Неодиму, Гадолінію і Диспрозію, утворюється лише одна фаза складу LnSF тетрагональної сингонії (структурний тип PbFCl), без фазових домішок, характерного кольору (табл. 3.3; 3.4). При синтезі сульфофторидів Самарію і Тулію, крім звичайних фаз складу SmSF і TmSF, утворюються (в разі Тулію – в переважній кількості) сторонні фази. Вони можуть бути ідентифіковані як змішані сульфофториди різновалентних лантанідів (Ln(III) і Ln(II)) складу Ln₃S₂F₄ [83]. Їх утворення в умовах інертної атмосфери, ймовірно, відбувається за схемою:



Оскільки при синтезі TmSF виявлено (в якості залишкової фази) один з вихідних компонентів, а саме, TmF₃, це є свідченням неповноти реакції або утворення бідніших на Флуор сполук нез'ясованого складу. Особливо значні зміни кольору (з буро-помаранчевого на жовтувато-салатовий) відбуваються при утворенні сульфофториду Самарію [104].

Таблиця 3.4 – Дані РФА зразків LnSF (де Ln= La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm)

| <i>Система</i> | <i>Фазовий склад системи</i> |
|----------------|---|
| 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 |

Додаткове підтвердження утворення сульфотригідів лантанідів різного складу дають їх спектри дифузного відбиття (рис. 3.7, 3.8, 3.9).

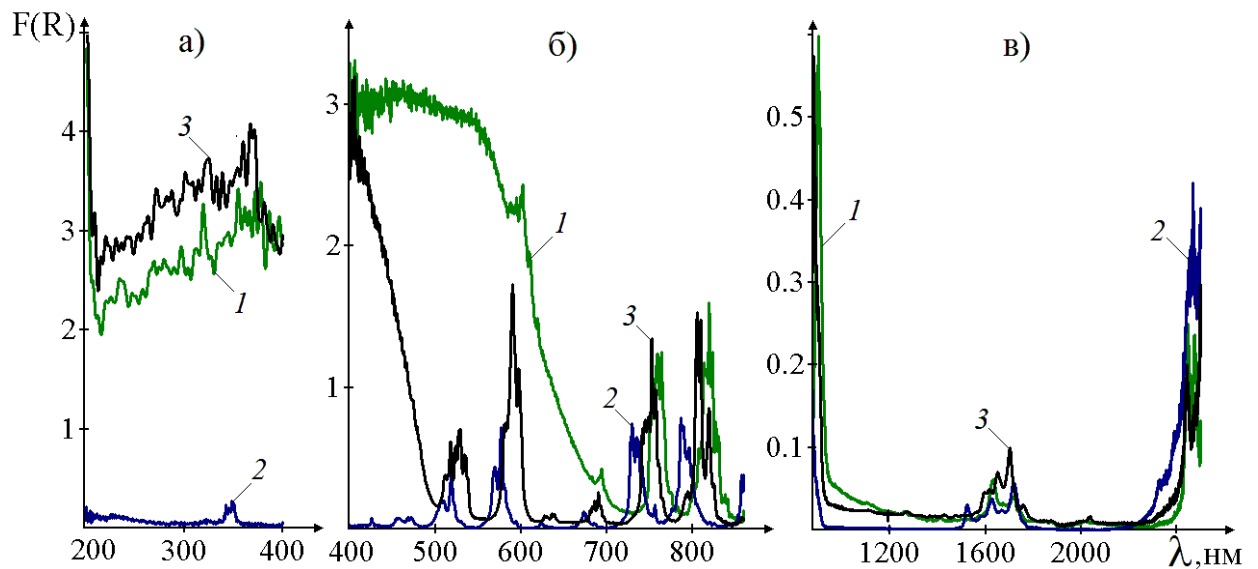


Рисунок 3.7 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– Nd₂S₃; 2 – NdF₃; 3 – NdSF

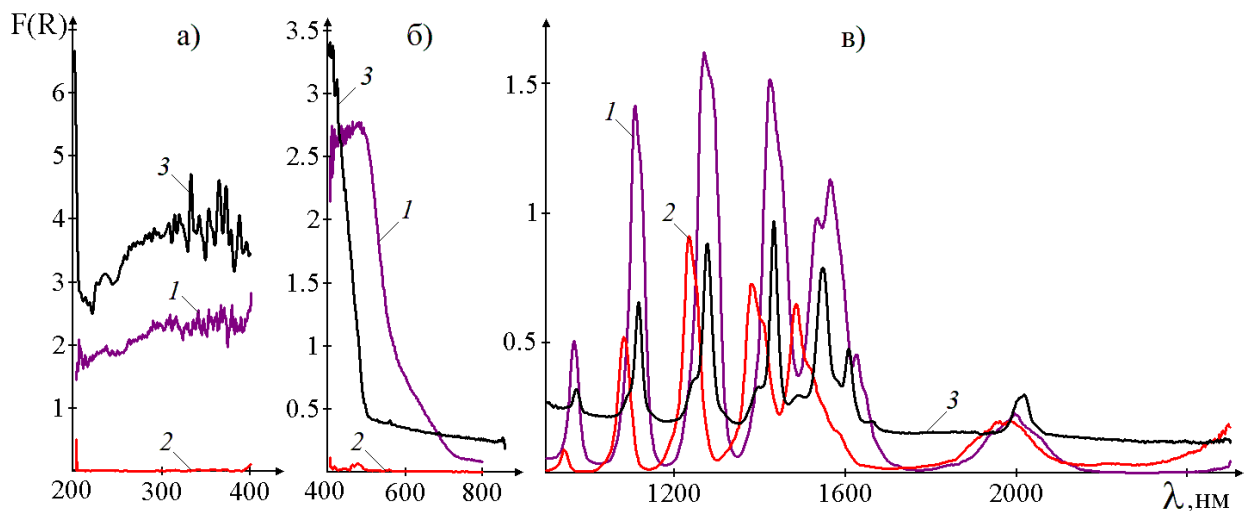


Рисунок 3.8 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– Sm₂S₃; 2 – SmF₃; 3 – SmSF

Дійсно, спектри ДВ продуктів синтезу LnSF певною мірою є проміжними між такими для Ln_2S_3 та LnF_3 , значно відрізняючись одне від одного в УФ діапазоні (особливо, це стосується продуктів синтезу сульфогториду Тулію). Наявність в інтервалі 200-400 нм двох яскраво виражених піків з максимумами при 230 та 270 нм є ознакою, особливо у випадку сульфогторидів Самарію і Тулію, утворення сполук Ln(II).

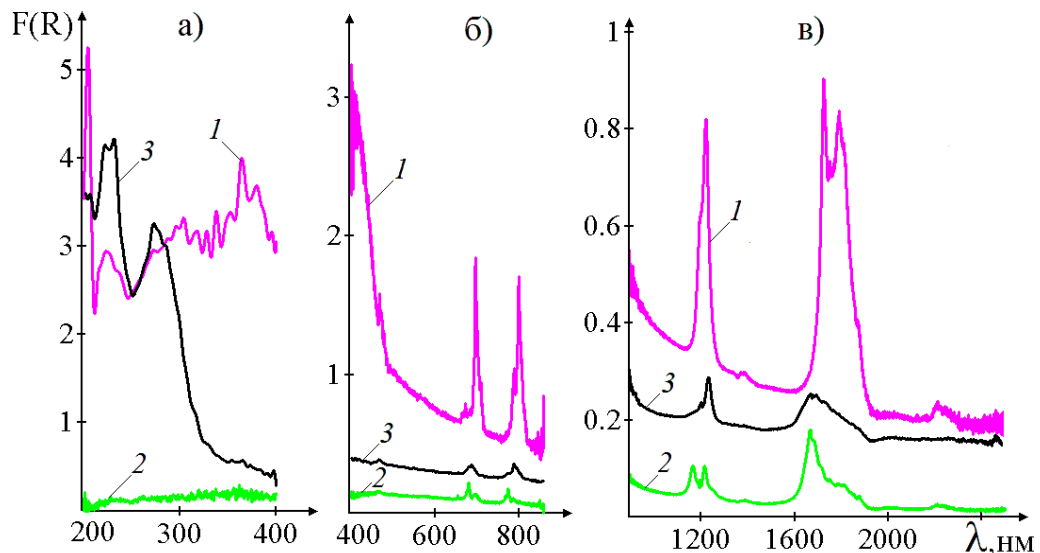


Рисунок 3.9 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– Tm_2S_3 ; 2 – TmF_3 ; 3 – TmSF

Окрім отриманих нами сульфогторидів LnSF, де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, також було здійснено спробу синтезу й деяких інших сульфогторидів лантанідів. Для систем, що містять сульфіді перемінновалентних лантанідів, отримання сульфогторидів має певні труднощі. Наприклад, під час синтезу сульфогторидів Церію, Празеодиму та Тербію виділявся елементний Сульфур, який залишався у вакуумованій кварцовій ампулі у якості самостійної фази.

Як видно на рис. 3.10 термографування системи з Церієм закінчується при температурі 850°C. Це пов'язано з руйнуванням ампули, в якій знаходився зразок. Аналогічним чином проявили себе суміші для синтезу сульфогторидів Празеодиму та Тербію. Кварцові ампули зі зразками 2 та 3 витримали температурне навантаження, але після відкриття показали наявність елементного Сульфур, що можна побачити на рис 3.11 та 3.12.

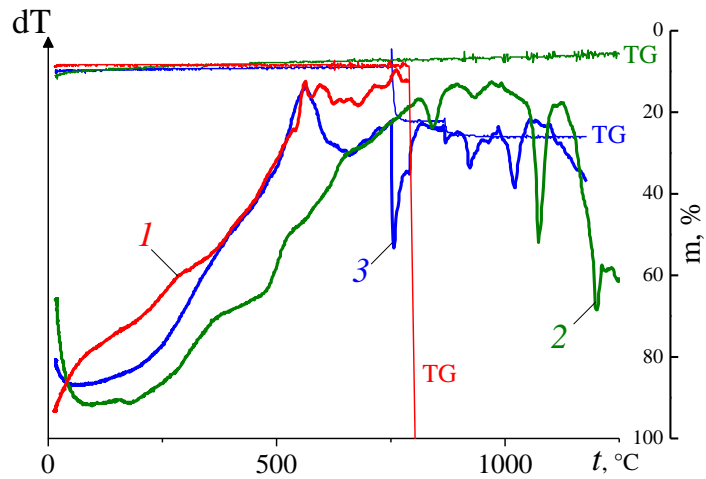


Рис. 3.10 – Термограми систем: 1 – $\text{Ce}_2\text{S}_3\text{-CeF}_3$; 2 – $\text{Eu}_2\text{S}_3\text{-EuF}_3$; 3 – $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-LuF}_3$



Рис. 3.11 – Зміна забарвлення систем: а) $\text{Ce}_2\text{S}_3\text{-CeF}_3$ вихідна суміш до термообробки; б) ймовірний CeSF після термообробки при 750°C



Рис. 3.12 – Зміна забарвлення систем: а) $\text{Lu}_2\text{S}_3\text{-LuF}_3$ вихідна суміш до термообробки; б) ймовірний LuSF після термообробки при 900°C

3.3 Термодинамічна оцінка можливості протікання реакцій

Для теоретичного обґрунтування можливості здійснення процесів взаємодії в системах ZnO – Ln₂S₃ (LnSF) проведено термодинамічну оцінку можливості перебігу реакцій (2.15; 2.16), 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 $\Delta H_{298}^0 \approx \Delta G_{298}^0$.

Розрахунок значень вільної енергії Гіббса реакцій проводили за такими формулами:

$$\Delta G_{T,p-ии}^0 = \Delta H_{T,p-ии}^0 - T \cdot \Delta S_{T,p-ии}^0, \quad (3.4)$$

$$\Delta H_{T,p-ии}^0 = \Delta H_{298,p-ии}^0 + \Delta C_{p,298,p-ии}^0 \cdot (T - 298), \quad (3.5)$$

$$\Delta S_{T,p-ии}^0 = \Delta S_{298,p-ии}^0 + \Delta C_{p,p-ии}^0 \cdot \ln \frac{T}{298}, \quad (3.6)$$

де T – температура, К; $\Delta H_{T,p-ии}^0$, $\Delta H_{298,p-ии}^0$ – ентальпії реакцій при даній та стандартній температурах, відповідно, кДж/моль; $\Delta C_{p,298,p-ии}^0$ – зміна молярної теплоємності в ході реакції, Дж/моль·К; $\Delta S_{T,p-ии}^0$ та $\Delta S_{298,p-ии}^0$ – ентропії реакцій при даній та стандартній температурах, відповідно.

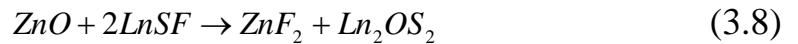
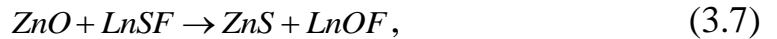
Таблиця 3.5 – Розрахункові значення ΔH_{298}^0 обмінних реакцій в системах ZnO – Ln₂S₃

| Реакція | 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 дані для оксосульфідів лантанідів взято з [105, 106].

Термодинамічні розрахунки, які проведено 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 сульфотриоксидів і оксофторидів лантанідів, розрахунки проводили без урахування термодинаміки утворення зазначених сполук. Оцінка можливості перебігу реакцій за схемами:



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

Таблиця 3.6 – Енергії утворення сульфідів та фторидів Цинку по обмінним реакціям з солями лантанідів

| Реакція | Схема реакції | ΔH_{298}^0 , кДж/моль |
|---------|---|-------------------------------|
| 1 | $2\text{ZnO} + \text{La}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{La}_2\text{O}_3$ | -164,5 |
| 2 | $\text{ZnO} + \text{LaF}_3 = \text{ZnF}_2 + \text{LaOF}_3$ | +363,6 |
| 3 | $2\text{ZnO} + \text{Nd}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ | -230,4 |
| 4 | $\text{ZnO} + \text{NdF}_3 = \text{ZnF}_2 + \text{NdOF}_3$ | +218,6 |
| 5 | $2\text{ZnO} + \text{Sm}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Sm}_2\text{O}_3$ | -159,2 |
| 6 | $\text{ZnO} + \text{SmF}_3 = \text{ZnF}_2 + \text{SmOF}_3$ | +169,1 |
| 7 | $2\text{ZnO} + \text{Gd}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Gd}_2\text{O}_3$ | -148,9 |
| 8 | $\text{ZnO} + \text{GdF}_3 = \text{ZnF}_2 + \text{GdOF}_3$ | +172,8 |
| 9 | $2\text{ZnO} + \text{Dy}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Dy}_2\text{O}_3$ | -152,3 |
| 10 | $\text{ZnO} + \text{DyF}_3 = \text{ZnF}_2 + \text{DyOF}_3$ | +187,3 |
| 11 | $2\text{ZnO} + \text{Tm}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Tm}_2\text{O}_3$ | -157,4 |
| 12 | $\text{ZnO} + \text{TmF}_3 = \text{ZnF}_2 + \text{TmOF}_3$ | +181,6 |

3.4 Прогнозування процесів на основі «тріади» принципів обмінної реакції [107]

1. Принцип мінімуму різниці кислотності – основності. Дійсно, для схеми (3.7) $O_{\text{ZnO}} > O_{\text{LnSF}_3}$, а $O_{\text{LnSF}_3} > O_{\text{ZnS}}$, проте різниця у першому випадку є більшою, ніж у другому (тобто $\Delta O_{\text{реагентів}} > \Delta O_{\text{продуктів}}$). Слід зазначити, що

аналогічним є розсуд щодо можливості реакції за схемою (3.8), отже цей принцип не дає чіткої вказівки про напрямок реакції.

2. Принцип максимальних йонності та ковалентності зв'язків у продуктах взаємодії. Стосовно реакції (3.7) слід зазначити, що ZnS містить найбільш ковалентні, а LnOF – найбільш йонні зв'язки серед цих сполук. Натомість у схемі (3.8) така визначеність відсутня.

3. Принцип максимальної відповідності за Пірсоном [108]. Йони Zn^{2+} відносяться до кислот середньої (проміжної) жорсткості, тобто $K_{M-ж}$, а йони Ln^{3+} є жорсткими кислотами, тобто $K_{ж}$. Для аніонів як основ можна записати наступний ряд жорсткості: $F^- > OF^{3-} > O^{2-} > SF^{3-} > OS_2^{6-} > S^{2-}$. Отже, сполучення $Zn^{2+} - S^{2-}$ є кращим, ніж $Zn^{2+} - F^-$ або $Zn^{2+} - O^{2-}$, натомість найкращим сполученням для йонів Ln^{3+} є $Ln^{3+} - OF^{3-}$. Тобто, з двох вищевказаних реакцій, перша буде мати перевагу.

Таким чином, за принципами 2 та, частково, 3 реакція подвійного обміну за участю ZnO та LnSF має відбуватися у напрямі сульфідуювання, тобто бажаного процесу для застосування сульфофторидів в якості легуючої добавки до ZnS з метою інактивації домішки ZnO.

Висновки до розділу 3:

1. Проведено дослідження зразків сульфїду Цинку промислового виробництва трьох найбільш поширених технологій (СВС – НМТ Одеса, СVD – КНР), сірководневий спосіб – ЗАТ «НВФ «Люмінофор» м. Ставрополь). Хімічний аналіз, РФА, ІЧ спектроскопія та термографія показали, що при всіх способах синтезу утворюється багатофазний продукт (з двома модифікаціями сульфїду Цинку – сфалериту і вюртциту), а також наявність в продукті в різній кількості води, надлишкового Сульфуру, оксигенових сполук Цинку. Різні співвідношення модифікацій сульфїду Цинку, води і оксигенових сполук Цинку в зразках призводить до відмінностей в їх термічній поведінці. Хімічний аналіз показав наявність оксиду Цинку в ZnS від 3 до 5% мас.

2. Проведено синтез сульфотригідів деяких лантанідів (La, Sm, Nd, Gd, Dy, Tm) як потенційних сульфідуючих агентів для суміші ZnS(ZnO). Визначено термічні умови синтезу сульфотригідів 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 тетрагональної сингонії стабільні до 1100°C . Запропоновано оптимальні параметри отримання сульфотригідів лантанідів, а саме: температура $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, час прожарювання 3-6 год. у вакуумованих кварцових ампулах. Проведено напрацювання зразків методом візуально-політермічного аналізу та визначено їх спектроскопічні характеристики.

3. Показана та обґрунтована можливість прогнозування перебігу реакцій подвійного обміну в системах $\text{ZnO-Ln}_2\text{S}_3(\text{LnSF})$, спираючись на термодинамічну оцінку та застосовуючи принципи кислотності – основності та м'якості – жорсткості за Пірсоном. З прогнозів впливає придатність для застосування в якості сульфідуючих агентів сульфідів та сульфотригідів лантанідів, які переводять оксидні сполуки Цинку в сульфід Цинку.

Глава 4. Вивчення взаємодії в системах ZnO-Ln₂S₃ (LnSF)

Дослідження взаємодії в зазначених вище системах проводилося за допомогою хімічного, деріватографічного, візуально-політермічного методів аналізу, ІЧ спектроскопії, СДВ, РФА. Відомо, що при взаємодії оксиду Цинку з сесквісульфідами лантанідів в інертному (безоксигеновому) середовищі перебігає обмінна реакція з утворенням сульфїду Цинку та оксосульфїду відповідного лантанїду за схемою (2.15).

Оксосульфїди лантанїдів Ln₂O₂S відомі для усього ряду рїдкісноземельних елементів. Вони ізоморфні і мають гексагональні кристалїчні решїтки типу, спорїдненого структурї Ce₂O₃, в якїй атоми Оксигену утворюють щїльну кубїчну упаковку, а атоми Церїю розташованї в октаедрїчних пустотах таким чином, що два шари заповненї, а один порожнїй. Структура Ln₂O₂S виходить зї структури Ln₂O₃ заміщенням одного з атомів Оксигену на Сульфур з відповідним викривленням кїнцевої структури [76].

Таблиця 4.1 – Фїзичнї властивостї деяких оксосульфїдів лантанїдів Ln₂O₂S [76, 109]

| Оксосульфїд | Кристалїчна структура | Колїр | Густина, г/см ³ | Темп. плавлення, °С | Магнїтна чутливїсть, χ·10 ⁶ |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|--|
| La ₂ O ₂ S | гексагональна | світло-жовтий | 5,77 | 1940 | ≥0 |
| Nd ₂ O ₂ S | гексагональна | світло-синїй | 6,47 | 1990 | 4846 |
| Sm ₂ O ₂ S | гексагональна | світло-коричневий | 6,90 | 1980 | 1020 |
| Gd ₂ O ₂ S | гексагональна | світло-коричневий | – | – | – |
| Dy ₂ O ₂ S | гексагональна | світло-сїрий | 7,84 | – | – |
| Tm ₂ O ₂ S | гексагональна | – | 7,98 | – | – |

Методи синтезу оксосульфїдів лантанїдів досить рїзноманїтнї і зводяться до двох принципово вїдмїнних з хїмїчної точки зору схем [105]:

1) вихїдну кисневу сполуку лантанїду, що не мїстить Сульфур, сульфїдують сульфурвмїстним агентом (сульфїдом, елементним Сульфуром):



де R – радикал сульфідуючого агента. Введення сульфідного Сульфуру здійснюють, використовуючи елементний Сульфур, сірководень, дисульфід вуглецю, сульфід, роданід амонію або Натрію, тіоацетамід.

а) взаємодія оксидів металів з сесквісульфідами у вакуумі при 1200–1500°C:



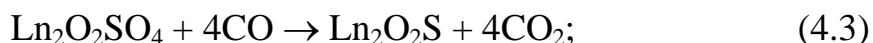
б) обробка оксидів металів парами елементного Сульфуру в інертному середовищі у одну або дві стадії при $t_1=400-500^\circ\text{C}$, з подальшим відпалом при $t_2=500-800^\circ\text{C}$;

в) сульфідуювання оксидів сірководнем в потоці Аргону з добавками парів води при 1100-1150°C;

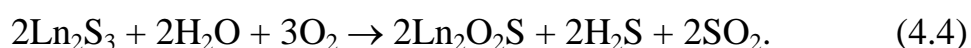
г) нагрівання оксидів металів в парах сірковуглецю при 700–800°C (для отримання оксосульфідів Лантану, Неодиму, Самарію, Європію) або при взаємодії надлишку тіоацетамида з оксидами металів при 1200°C (для отримання оксосульфідів всіх інших лантанідів) [110].

2) вихідну сульфурвмістну сполуку лантаніду піддають відновленню, окисненню або розкладанню до оксосульфиду:

а) відновлення сульфатів, оксосульфатів або сульфітів лантанідів воднем, оксидом вуглецю або природним газом



б) часткове окиснення Ln_2S_3 дією суміші парів води і повітря (метод парофазного гідролізу)



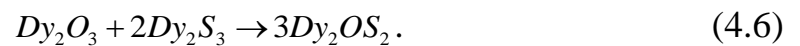
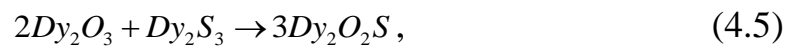
Даним методом можна отримувати оксосульфідні нестехіометричного складу, такі як $\text{Ln}_2\text{O}_{2,6}\text{S}_{0,4}$ та $\text{Ln}_2\text{O}_{2,4}\text{S}_{0,6}$.

Авторами [111] розроблено метод отримання сполук $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ при послідовній обробці безводних сульфатів лантанідів $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ (де Ln – Gd, Dy, Y, Er, Lu) в потоці H_2 при 500-600°C (5-7 год), а потім в потоці H_2S при 850-950°C (5-9 год).

Запропоновано методику отримання оксосульфідів $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ та $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ взаємодією оксиду Лантану з парами роданіду амонію при $600\text{-}900^\circ\text{C}$ [112, 113].

Діаграми стану систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (де $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$) досліджено в роботі [114]. Компоненти системи утворюють оксосульфід $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ та $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, що плавляться конгруентно, а також вузькі області твердих розчинів на їх основі. Знайдено температури плавлення сполук: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} - 2430^\circ\text{C}$; $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S} - 2370^\circ\text{C}$.

При проведенні синтезів оксосульфідів Диспрозію припускали отримати дві сполуки відповідно до рівнянь реакцій:



Дані хімічного аналізу [115], а також РФА отриманих зразків показав, що основною фазою у продуктах, що утворилися в результаті реакцій (4.5) та (4.6) є оксосульфід $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$. Вочевидь, термічно нестійкий Dy_2OS_2 перейшов в більш стійкий $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (або твердий розчин на його основі).

4.1 Взаємодія в системах $\text{ZnO-Ln}_2\text{S}_3$ (де $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}$)

В процесі нагрівання суміші вихідних компонентів на термограмах (рис. 4.1, 4.2) спостерігаються пологі екзоефекти, максимуми яких розташовані в інтервалі $630\text{-}925^\circ\text{C}$.

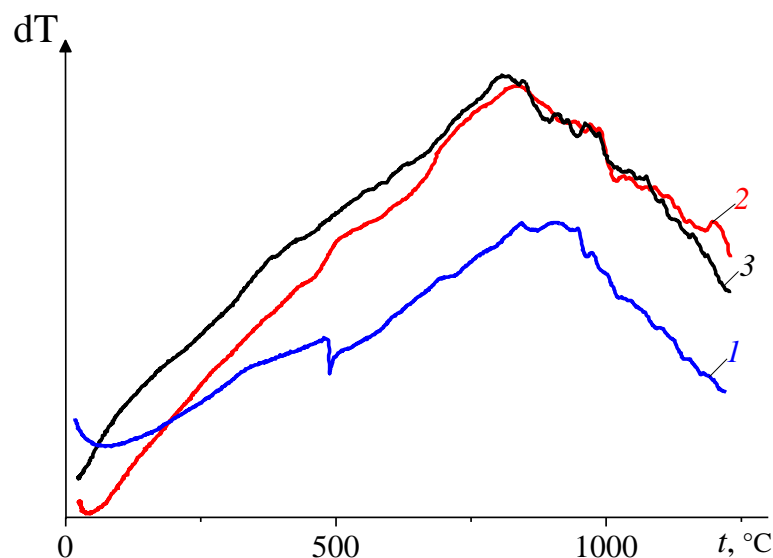


Рисунок 4.1 – Термограми систем: 1 – $\text{ZnO-La}_2\text{S}_3$ (2:1);
2 – $\text{ZnO-Sm}_2\text{S}_3$ (2:1); 3 – $\text{ZnO-Tm}_2\text{S}_3$ (2:1)

На термограмі системи $\text{ZnO-La}_2\text{S}_3$ можна виділити зростання екзоефекта без яскраво вираженого максимуму (наявність трьох екстремальних точок) в інтервалі $720\text{-}960^\circ\text{C}$ з подальшим зниженням кривої ДТА.

Суміші вихідних компонентів в системах $\text{ZnO-Sm}_2\text{S}_3$ і $\text{ZnO-Tm}_2\text{S}_3$ (які містять в певних кількостях йони Sm(II) і Tm(II) , причому кількісно Tm^{2+} більше в сульфіді Тулю, ніж Sm^{2+} в сульфіді Самарію) починають взаємодіяти при більш низьких температурах, вочевидь, через наявність двовалентної складової (яка більш активна або є каталізатором обмінного процесу). Як впливає з кривих (рис. 4.1), перший етап взаємодії починається при $450\text{-}500^\circ\text{C}$ у випадку системи з Sm_2S_3 і при $390\text{-}475^\circ\text{C}$ у випадку системи з Tm_2S_3 . Різницю в температурах початку взаємодії можна пояснити більшим вмістом Tm(II) в Tm_2S_3 в порівнянні з співвідношенням Sm(II) в Sm_2S_3 .

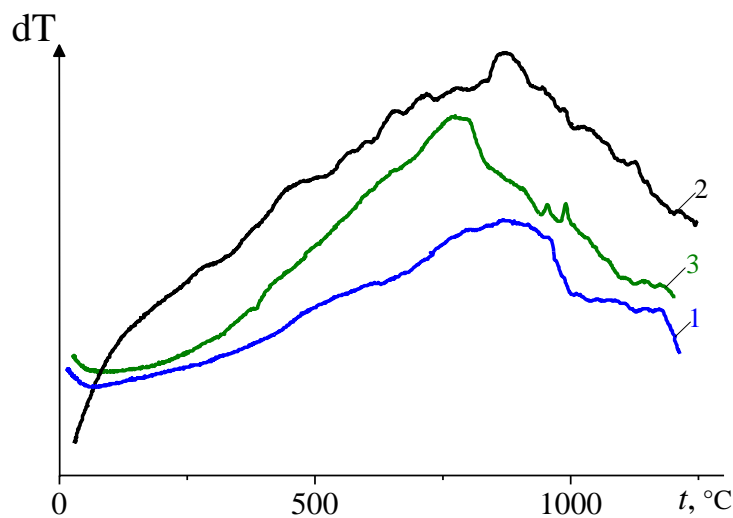


Рисунок 4.2 – Термограми систем: 1 – $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3$ (2:1);
2 – $\text{ZnO-Gd}_2\text{S}_3$ (2:1); 3 – $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$ (2:1)

Сульфід тривалентних лантанідів у цих системах взаємодіють з утворенням широких максимумів з екстремальними точками 835°C (для Sm(III)) і 807°C (для Tm(III)). Ймовірно, взаємодія оксиду Цинку з двовалентними складовими вносить свій негативний ефект за принципом «прикордонної нейтральної зони» (такої, як SmO і TmO), що обмежує швидку безпосередню взаємодію з сульфідами тривалентних лантанідів, що і призводить до підвищення температури максимуму екстремальних точок.

В системі $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3$ на термограмі помітно два пологих екзоэффекта, що накладаються один на інший, причому високотемпературний ефект більш яскраво виражений. Це говорить про те, що взаємодія між вихідними компонентами, вочевидь, проходить у дві стадії і проявляється широким діапазоном температур взаємодії. Процес кристалізації ZnS закінчується поблизу 1000°C .

Вихідна суміш $\text{ZnO-Gd}_2\text{S}_3$ за даними термічного аналізу характеризується безперервною взаємодією, про що свідчить наявність ряду екзоэффектів починаючи від 415 і аж до 1005°C , з максимальними значеннями в області температур $800-920^\circ\text{C}$.

В системі $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$ характер взаємодії дуже схожий з системою $\text{ZnO-Gd}_2\text{S}_3$, проте максимальна швидкість хімічної реакції між вихідними компонентами спостерігається при помітно більш низькій температурі ($690-830^\circ\text{C}$) і відображається більш вираженим екзоэффектом на кривій ДТА, а також зміною забарвлення зразка з бордової на білу при проведенні візуально-політермічного аналізу (рис. 4.3).

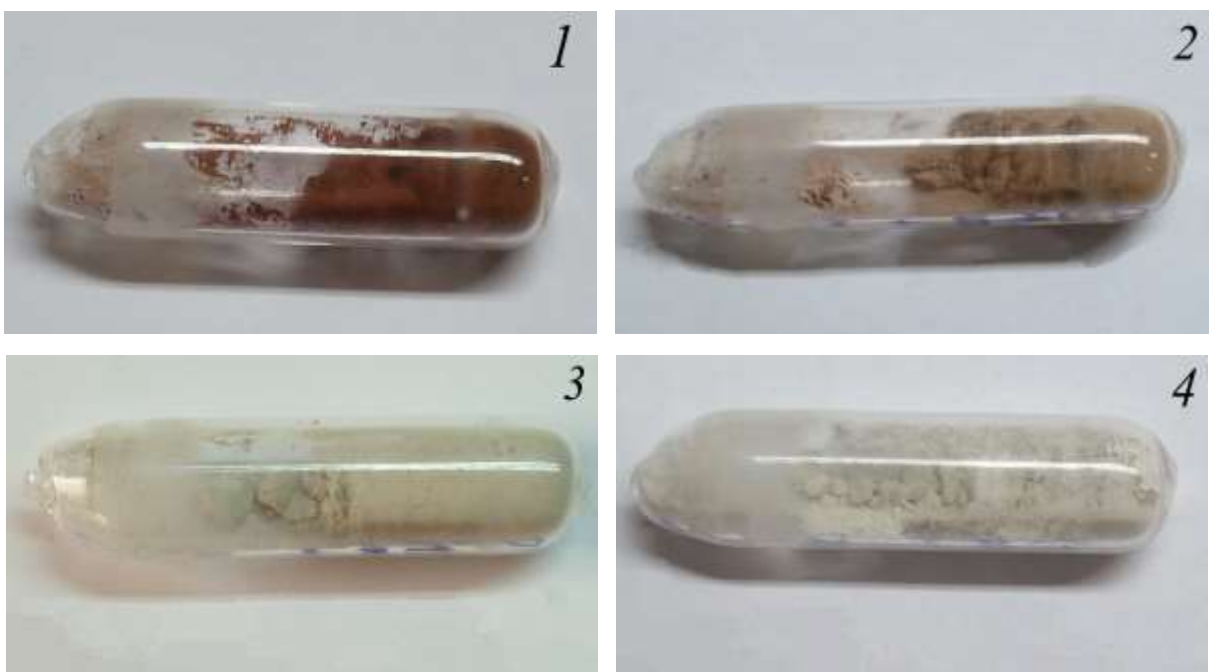


Рисунок 4.3 – Зміна забарвлення зразка системи $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$ в процесі термічної витримки при різних температурах:

1 – 500°C ; 2 – 700°C ; 3 – 800°C ; 4 – 900°C

При приготуванні суміші вихідних компонентів бордовий колір зразка визначається в основному кольором сульфїду Диспрозію і практично не змінюється при ізотермічному відпалі при 500°C. Однак, вже при 700°C бордовий колір зразка стає більш пастельним, а при 900°C відбувається остаточний колірний перехід зразка у бруднувато-білий колір, що ймовірно відповідає проходженню реакції з утворенням суміші сульфїду Цинку і оксосульфїду Диспрозію.

Таким чином, взаємодія в системах ZnO-Ln₂S₃ являє собою екзотермічний процес з утворенням нових фаз зі складом, відмінним від початкових компонентів. Непрямим підтвердженням протікання реакції є зміна забарвлення вихідних сумішей у процесі нагрівання без доступу Оксигену. Температурні інтервали взаємодії в досліджуваних системах представлені у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Температурні інтервали взаємодії в системах ZnO-Ln₂S₃ (2:1)

| Система | ZnO– <i>La</i> ₂ S ₃ | ZnO– <i>Nd</i> ₂ S ₃ | ZnO– <i>Sm</i> ₂ S ₃ | ZnO– <i>Gd</i> ₂ S ₃ | ZnO– <i>Dy</i> ₂ S ₃ | ZnO– <i>Tm</i> ₂ S ₃ |
|------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Інтервал взаємодії, °C | 720-960 | 630-1000 | 725-890 | 800-920 | 690-900 | 700-880 |
| Зміна кольору зразка | жовтий→ білий | бордовий→ блакитний | буро-помаранчевий→білий | вишевий→ білий | бордовий→ білий | світло-жовтий→ білий |

4.1.1 Система ZnS(ZnO) – Dy₂S₃

За даними РФА зразки систем ZnS(ZnO)-Dy₂S₃ містять фази сфалериту, вюртциту, оксосульфїду Dy₂O₂S гексагональної модифікації, а також (для складу, що містить 20 % мас. Dy₂S₃) невеликі домішки Dy₂S₃ і ZnO (для зразка ZnO-Dy₂S₃). Модельний зразок системи Dy₂O₃-Dy₂S₃ містить в якості основної фази оксосульфїду Диспрозію Dy₂O₂S, а також домішку фази Dy₂O₃ кубічної модифікації.

ІЧ спектри пропускання прожарених матеріалів Dy₂S₃, Dy₂S₃-Dy₂O₃(1:2), ZnO-Dy₂S₃(2:1) та ZnS представлені на рис. 4.4. Як впливає з рис. 4.4, смуга поглинання Dy₂S₃ в силу більш низької симетрії решітки сполуки розщеплена на 4 піки, а також містить перегин. В цілому вона

зміщена у довгохвильовий діапазон в 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 Å для йонів Dy^{3+} і Zn^{2+} [108], відповідно), а також більшою наведеною масою перших через більшу відносну атомну масу Dy (162,5) в порівнянні з Zn (65,4).

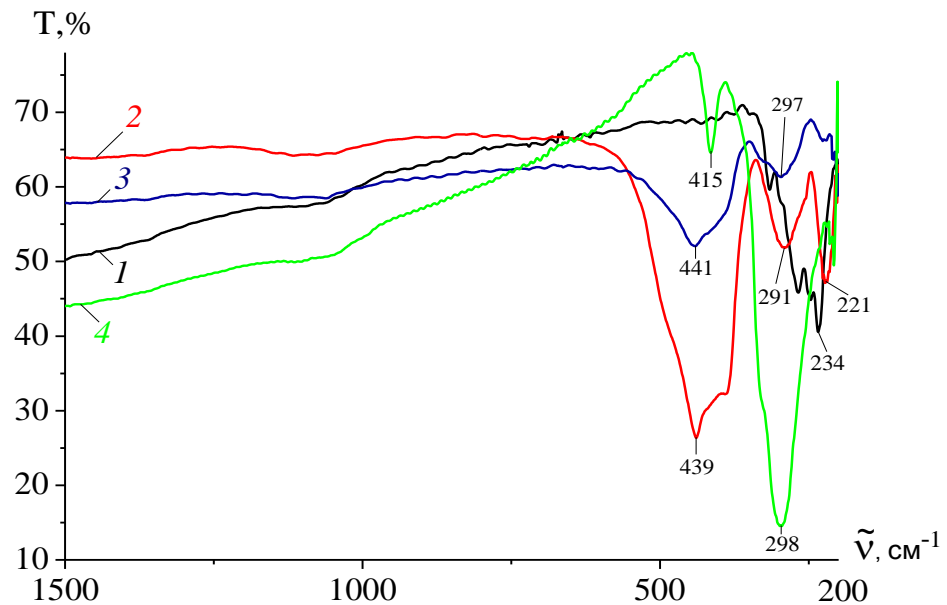


Рисунок 4.4 – ІЧ спектри пропускання зразків: 1 – Dy_2S_3 ;
2 – $Dy_2S_3-Dy_2O_3$ (1:2); 3 – $ZnO-Dy_2S_3$ (2:1); 4 – ZnS

При введенні добавки Dy_2S_3 в сульфід Цинку характер ІЧ спектрів ZnS істотно змінюється, особливо в області піку поглинання оксидної домішки, що виражається в першу чергу у його помітному ослабленні.

В зразку $ZnO-Dy_2S_3$ співвідношення інтенсивностей «оксидної» і «сульфідної» компонент смуг змінюється на протилежне по відношенню до таких для системи $ZnS(ZnO)-Dy_2S_3$. Це обумовлено різко зростаючим внеском зв'язків Dy-O в решіткові коливання системи. Декілька посилюється і інтенсивність піку коливань зв'язків Dy-S в низькочастотному діапазоні ($\sim 225 \text{ cm}^{-1}$). Реальне співвідношення «оксидної» і «сульфідної» складових смуги поглинання Dy_2O_2S (без накладання коливань ZnS) видно з рис. 4.4 (кр. 2). При цьому «сульфідна» смуга дещо зміщена в низькочастотний діапазон у порівнянні з такою для зразків системи $ZnS(ZnO)-Dy_2S_3$, причому її низькочастотна складова стає дуже інтенсивною.

Описані вище зміни, що відбуваються в системі $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$, знаходять своє підтвердження в СДВ (рис. 4.5; 4.6).

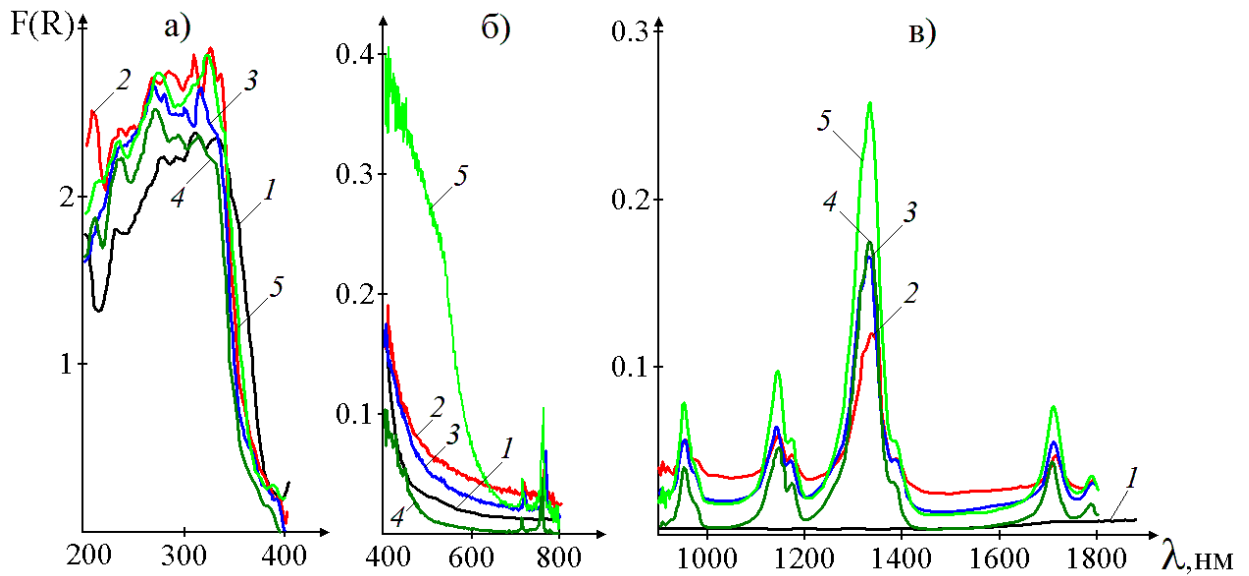


Рисунок 4.5 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків ZnS з добавками Dy_2S_3 :

1 – ZnS ; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20 мас. % добавки

Спектральні криві в ближньому ІЧ діапазоні містять досить вузькі смуги та дозволені піки, що відповідають $4f\text{-}4f$ -переходам в йонах Dy^{3+} . Їх положення практично не залежить від складу системи, а інтенсивність і ступінь розщеплення тим вище, чим більше вміст зазначених йонів. При цьому найбільшою інтенсивністю відрізняється смуга з максимумом поблизу 1300 нм. Що ж стосується ближнього ІЧ, видимого і УФ діапазонів спектру, відмінність відповідних спектральних кривих для зразків різного складу в них є найбільш виразною.

Так, спочатку при введенні добавки (5 % мас. Dy_2S_3) до ZnS інтенсивність фону помітно (в 2 – 2,5 рази у видимому діапазоні і приблизно на порядок в ближньому ІЧ діапазоні спектру) зростає, що, мабуть, пов'язано з утворенням оксосульфиду Диспрозію складу $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ характерного сірого кольору. При подальшому збільшенні кількості добавки Dy_2S_3 (аж до 15 % мас.) інтенсивність забарвлення і, відповідно, фону спектральних кривих знову зменшується до значень, нижчих порівняно з вихідним матеріалом.

Зазначене явище, мабуть, є відображенням подальшої взаємодії в системі з утворенням оксосульфіду Du_2OS_2 практично білого кольору [116]. У той же час введення додаткової кількості Du_2S_3 супроводжується появою помітного червоно-бурого забарвлення (властивого фазі $\alpha-Du_2S_3$), різким збільшенням фону (особливо в ближньому ІЧ діапазоні) і появою широкої і досить інтенсивної смуги з максимумом при ~ 430 нм.

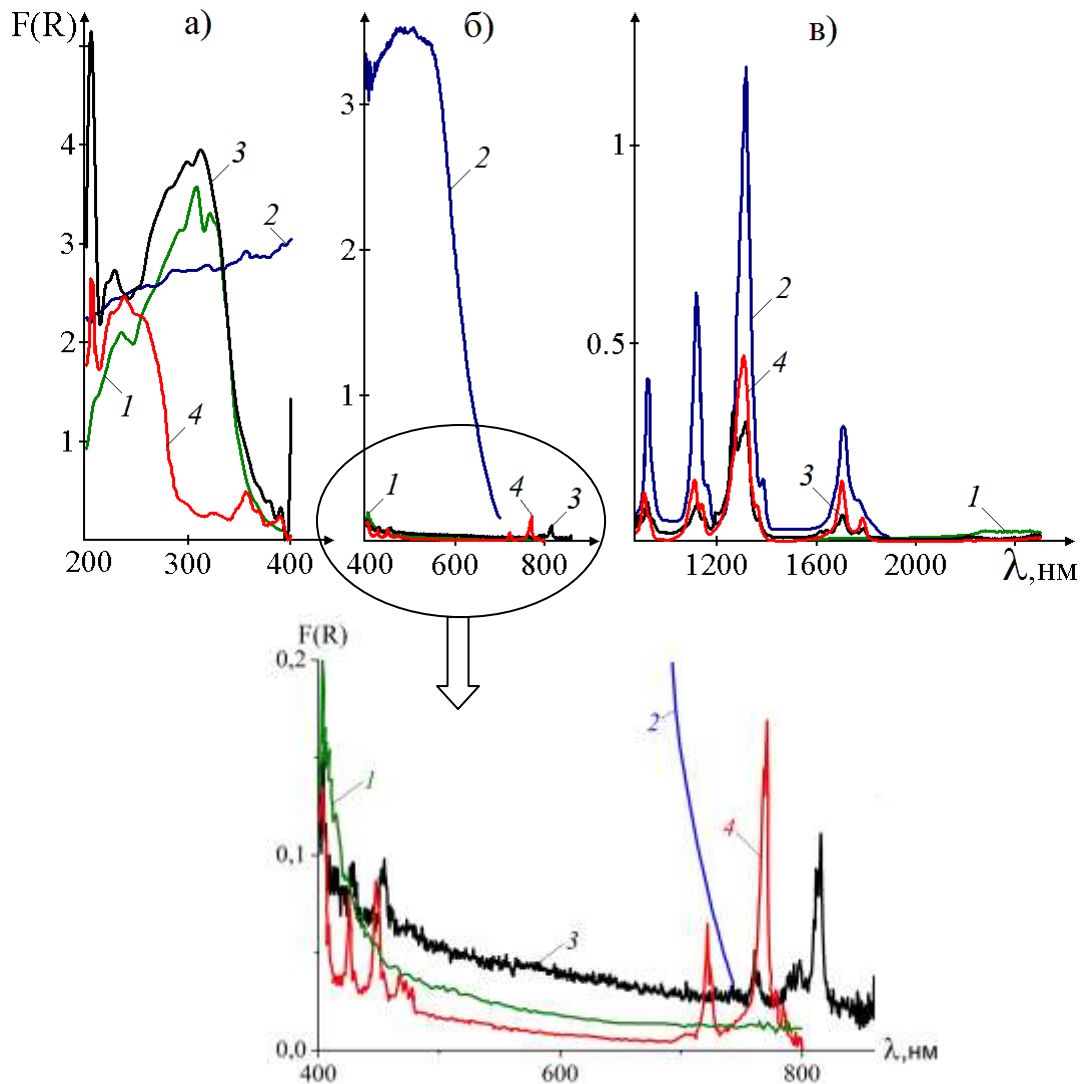


Рисунок 4.6 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– ZnS; 2 – Du_2S_3 ; 3 – $ZnO-Du_2S_3(2:1)$; 4 – $Du_2S_3-Du_2O_3(1:2)$

Якщо у видимому і частково в УФ діапазонах в спектрі системи $Du_2O_3-Du_2S_3$ чітко помітні піки $4f-4f$ -переходів в йонах Du^{3+} , то в спектральних залежностях для системи $ZnO-Du_2S_3$ і, особливо, $ZnS(ZnO)-Du_2S_3$ вони практично повністю зникають. Останнє обумовлено наявністю в даній

спектральній області широких і досить інтенсивних смуг переносу заряду $S^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ и $S^{2-} \rightarrow Dy^{3+}$ з «хвостами», що протягнулися аж до межі видимого та ІЧ діапазонів. Цікаво, що дозволеність смуги в УФ діапазоні зростає зі збільшенням вмісту Dy_2S_3 в системі, що, вочевидь, є відображенням накладання зазначених вище смуг переносу заряду [117].

Вищеописана модель являє собою частину складної потрійної системи $Ln_2S_3-ZnS-ZnO$, яка добре ілюструє можливість сульфідкування оксидної складової за допомогою допування сульфідом Диспрозію. Оксид Цинку є основною домішкою, яка негативно впливає на характеристики виробів, тому закономірно простежити її взаємодію з сульфідами інших лантанідів.

4.1.2 Система $ZnO - La_2S_3$

Для сульфїду Лантану і продуктів реакції ZnO з La_2S_3 найбільш показовою є УФ діапазон, оскільки видима та ІЧ області не дають нам будь-якої конкретної інформації про зразки.

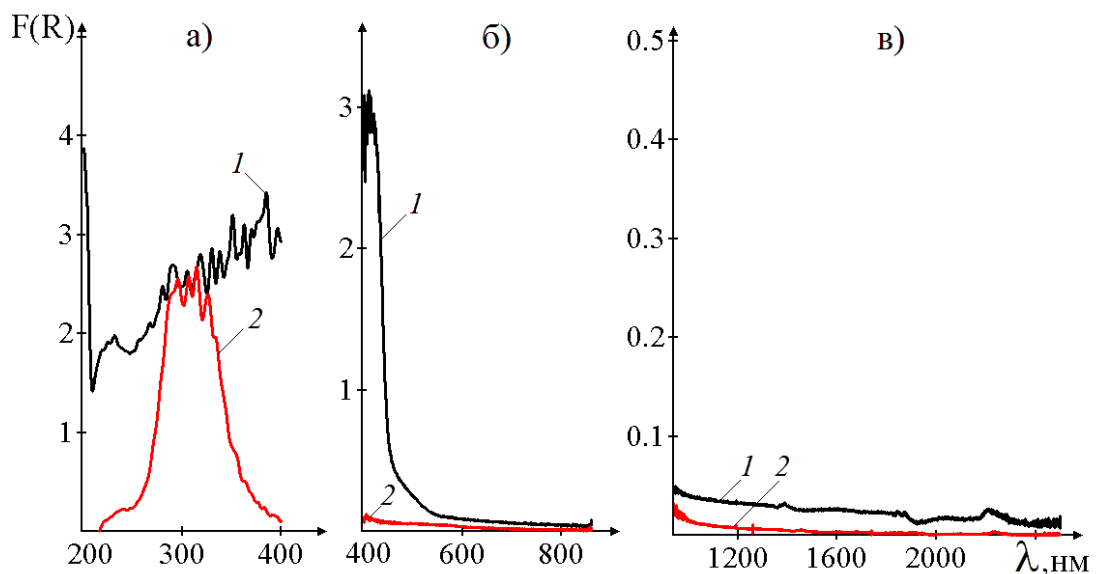


Рисунок 4.7 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– La_2S_3 ; 2 – $ZnO-La_2S_3(2:1)$

Як видно з рис. 4.7, крива чистого La_2S_3 практично є висхідною лінією до УФ області з максимумом при $\sim 410-420$ нм. Однак добре видно, що продукти взаємодії ZnO з La_2S_3 характеризуються широким піком в інтервалі

270-350 нм, який добре узгоджується з піком сульфїду Цинку, в той же час оксосульфїд Лантану не має характеристичних смуг в УФ діапазоні.

Згідно даним ІЧ спектроскопії [118, 119], вихідний сульфїд Лантану містить дві модифікації – з дефектною кубічною структурою (піки при 237 та 300 cm^{-1}) та ромбічною (піки при 237 та 320 cm^{-1}) (рис. 4.8, кр.1). Після взаємодії з оксидом Цинку характер спектру істотно змінюється, що виражається в появі нових яскраво виражених піків, характерних для сульфїду Цинку (215 та 307 cm^{-1}) з незначним гіпсохромним зміщенням. Піки при 370 та 455 cm^{-1} відповідають оксосульфїду Лантану [120].

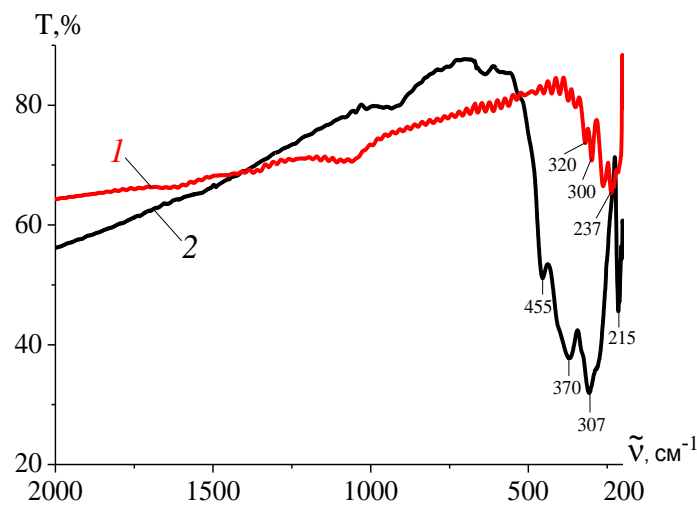


Рисунок 4.8 – ІЧ спектри пропускання зразків:

1 – La_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-La}_2\text{S}_3$ (2:1)

4.1.3 Система $\text{ZnO} - \text{Nd}_2\text{S}_3$

В індивідуальному Nd_2S_3 йон Неодиму знаходиться у ступені окиснення Nd(III) та характеризується інтенсивними смугами поглинання в УФ області з термами $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}$, $^2\text{D}_{3/2}$, $^4\text{D}_{3/2}$, $^4\text{D}_{1/2}$ (280-385 нм). У видимому діапазоні присутні смуги переходів $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$ при 17400 cm^{-1} (575 нм), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$ при 19200 cm^{-1} (521 нм) та $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{K}_{13/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$ при 19700 cm^{-1} (508 нм), які накладаються один на одний та утворюють широку область поглинання.

Яскраво виділяються два інтенсивних вузьких піки, що відповідають переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$ при 760 та 820 нм, відповідно. В ближньому ІЧ діапазоні спостерігається слабкий пік переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ при 1630 нм.

В системі $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3(2:1)$ після прожарення відбувається повна обмінна реакція з утворенням сульфиду Цинку, чому відповідає широкий пік при 240-320 нм (рис. 4.9). Спектральні смуги оксосульфиду Неодиму, що утворився в результаті реакції, знаходяться у далекій УФ області та приладом не реєструються, за винятком смуги в інтервалі 210-230 нм, пов'язаної з перенесенням заряду $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ при $4f \rightarrow 5d$ переході. Візуально помітна зміна бордового забарвлення зразка $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3(2:1)$ на блакитну після термообробки. У видимій області спектру ця зміна характеризується зниженням інтенсивності та розщепленням широкого піку на ряд вузьких в діапазоні 500-620 нм, які відповідають термам ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{7/2}$. Що стосується ближнього ІЧ діапазону, в системі $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3(2:1)$ також виявляються два малоінтенсивних піки, що відповідають $4f-4f$ переходам (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) в йонах Nd^{3+} , які зазнають батохромний зсув.

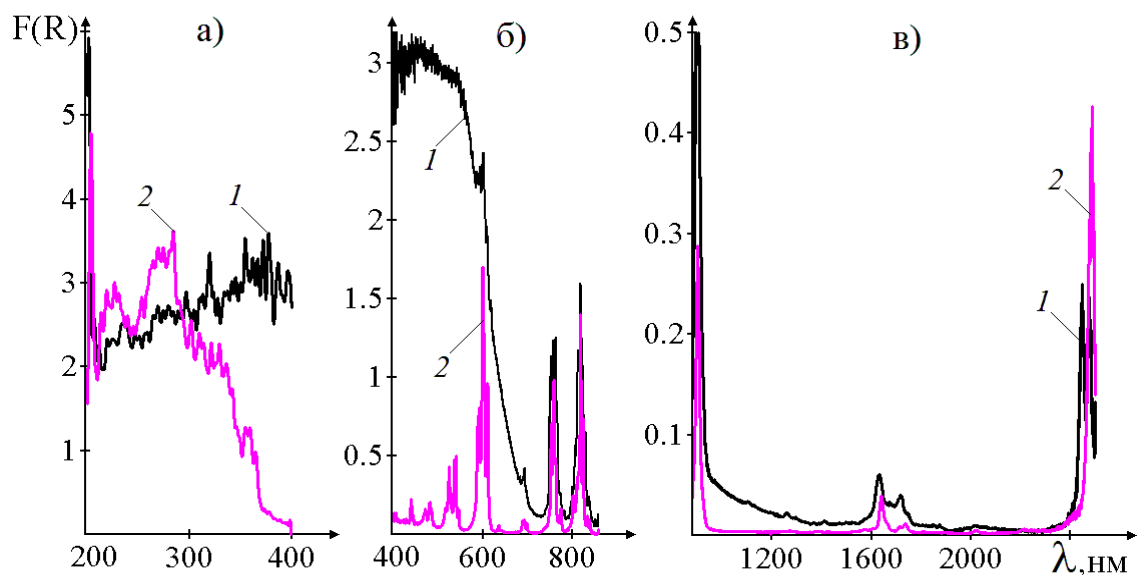


Рисунок 4.9 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– Nd_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3(2:1)$

В дальньому ІЧ діапазоні (рис. 4.10) для Nd_2S_3 характерна широка смуга в області $203-350 \text{ cm}^{-1}$ з чотирма піками, що відповідають коливанням зв'язків Nd-S та які вироджуються у вузьку смугу з гіпсохромний зміщенням при 219 cm^{-1} у випадку системи $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3(2:1)$. Поряд з цим в даному випадку структурується вузька смуга з максимумом поглинання при 288 cm^{-1} ,

що відповідає коливанням зв'язків Zn-S, а також широка смуга при 348-507 cm^{-1} , характерна для накладання коливань Nd-O та Nd-S в $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$.

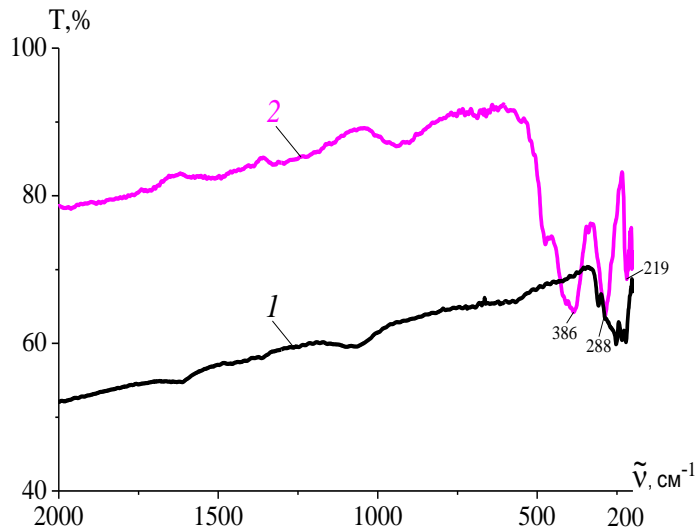


Рисунок 4.10 – ІЧ спектри пропускання зразків:

1 – Nd_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Nd}_2\text{S}_3$ (2:1)

4.1.4 Система ZnO – Sm_2S_3

В зразку Sm_2S_3 присутня домішка йонів Sm(II). Маючи електронну конфігурацію $4f^6$, йони Sm^{2+} вносять певні викривлення, які виражаються присутністю додаткових широких смуг поглинання в області 200-700 нм (зокрема, піки при 239-254, 280-303 нм в УФ діапазоні та при 425, 439-443, 498-508 нм у видимій області спектру). Для йонів Sm(III) з конфігурацією $4f^5$ у спектрі поглинання виявлено ряд смуг у видимій області: 400-425, 440-500, 567-590 нм [121, 122].

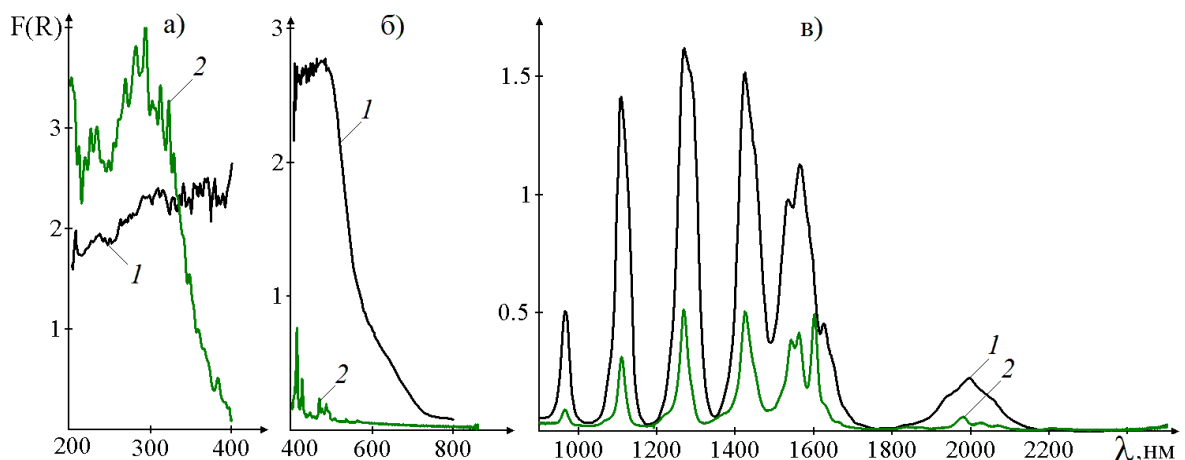


Рисунок 4.11 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– Sm_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Sm}_2\text{S}_3$ (2:1)

Це виражається двосмуговим характером спектру в УФ діапазоні (рис. 4.11). Після взаємодії вихідних компонентів помітна зміна забарвлення зразка з буро-помаранчевої на білу, призводить до різкого зменшення інтенсивності поглинання та розщеплення смуг у видимій області спектру.

В ближній ІЧ області відбувається зміна інтенсивності смуг поглинання, причому з незначним гіпсохромним зміщенням, а починаючи з середини діапазону починається батохромний зсув основних піків з одночасним їх розщепленням при 1543 та 1562 нм та виродженням піку при 1627 нм.

Розрахунок енергетичного спектру Sm^{3+} за методом кристалічного поля [123] дає основні терми переходів, представлені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Основні піки та терми переходів в йонах Sm^{3+}

| Область спектру | | | | | |
|-----------------|---|----------------|--|----------------|--|
| УФ | | видима | | ІЧ | |
| λ , нм | перехід | λ , нм | перехід | λ , нм | перехід |
| 290 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ | 407 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ | 965 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ |
| 305 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2}$ | 414 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ | 1108 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2}$ |
| 317 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{3/2}, {}^4\text{G}_{11/2}$ | 447 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$ | 1270 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ |
| 332 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}, {}^4\text{G}_{9/2}$ | 461 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ | 1425 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ |
| 345 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}, {}^4\text{H}_{9/2}$ | 483 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ | 1565 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ |
| 363 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}, {}^4\text{P}_{5/2}$ | 500 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ | 2000 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ |
| 373 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{1/2}, {}^6\text{P}_{7/2}$ | — | — | — | — |
| 390 | ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{11/2}, {}^4\text{G}_{11/2}$ | — | — | — | — |

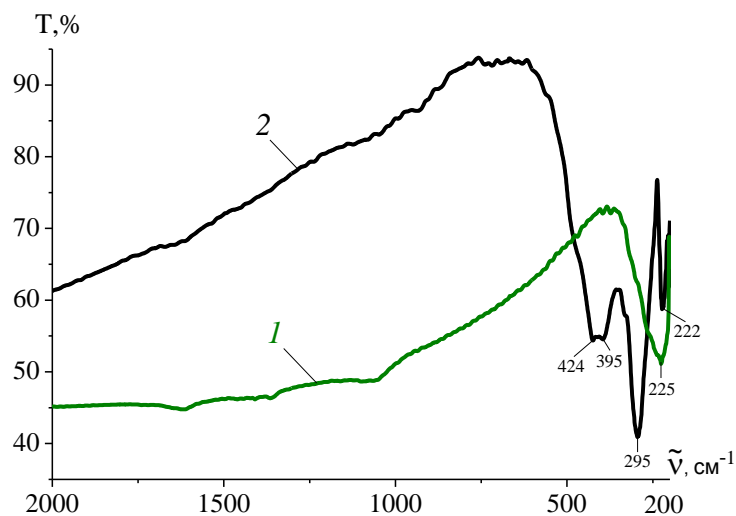


Рисунок 4.12 – ІЧ спектри пропускання зразків:

1 – Sm_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Sm}_2\text{S}_3$ (2:1)

На ІЧ спектрі Sm_2S_3 (рис. 4.12, кр.1) можна відзначити наявність інтенсивного піку з максимумом поглинання при 225 см^{-1} , що відповідає коливанням зв'язків Sm-S. У випадку системи $\text{ZnO-Sm}_2\text{S}_3$ (рис. 4.12, кр.2) цей пік стає більш вузьким та зазнає батохромний зсув. Також тут проявляється інтенсивна смуга ZnS з малим батохромним зміщенням до 295 см^{-1} та широка розщеплена смуга в інтервалі $360\text{-}550\text{ см}^{-1}$ зв'язків Sm-O та Sm-S.

4.1.5 Система ZnO – Gd_2S_3

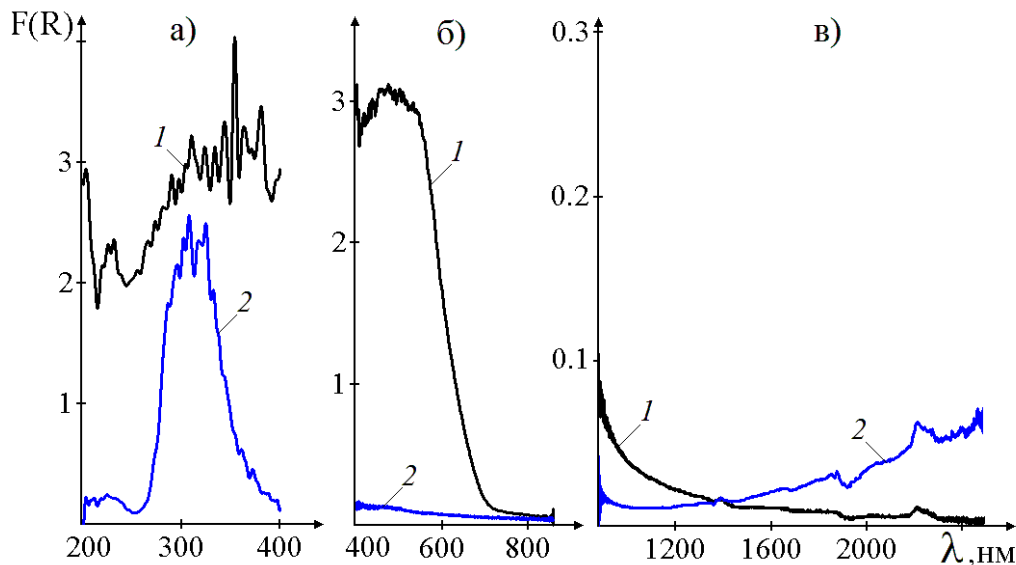


Рисунок 4.13 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– Gd_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Gd}_2\text{S}_3$ (2:1)

Йон Gd^{3+} володіє електронною конфігурацією $4f^7$. Він має найскладніший спектр серед усіх тривалентних йонів лантанідів. Йони Gd^{3+} не поглинають або випромінюють в ІЧ та видимому діапазонах електромагнітного спектру (поглинання в УФ області спектру з довжиною хвилі менше, ніж 311 нм). З усіх Ln^{3+} вони також є найменш взаємодіючими з йонами кристалічної решітки, що призводить до появи гострих добре розділених ліній спостережуваних переходів навіть при кімнатній температурі [124, 125].

Основним є терм ${}^8\text{S}_{7/2}$. Результуючий орбітальний момент для електронів в стані ${}^8\text{S}_{7/2}$ дорівнює нулю, та в електричному полі кристалу не повинно відбуватися розщеплення даного терму. В ряді випадків встановлено розщеплення основного стану, яке пояснюється перемішуванням ${}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$

станів, а також одночасним впливом спін-орбітальної взаємодії та кристалічного поля [126]. Також можна відзначити розщеплення основного терму $^8S_{7/2}$ до рівнів $^5D_{7/2}$, $^5D_{9/2}$ при 250 та 260 нм.

В УФ діапазоні в системі ZnO-Gd₂S₃ (2:1) присутній широкий пік при 265-340 нм, що свідчить про утворення сульфиду Цинку та оксосульфиду Гадолінію (гострі піки в області 310-345 нм, що відповідають електронним переходам йона Гадолінію $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$, $^6P_{7/2}$) після взаємодії в системі. Зміна забарвлення зразка ZnO-Gd₂S₃(2:1) з бордової, властивої вихідному Gd₂S₃, на сіро-білу після взаємодії, проявляється у видимій області спектру зниженням інтенсивності поглинання аж до нульового значення (рис. 4.13).

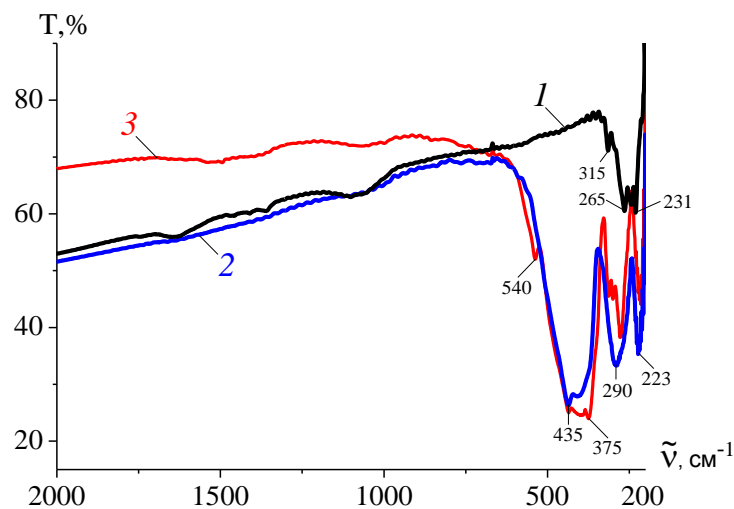


Рисунок 4.14 – ІЧ спектри пропускання зразків:

1 – Gd₂S₃; 2 – ZnO-Gd₂S₃ (2:1); 3 – Gd₂S₃-Gd₂O₃ (1:2)

В ІЧ спектрах пропускання (рис. 4.14) сульфиду Гадолінію піки при 231, 265 та 315 см⁻¹ відповідають коливанням зв'язків Gd-S. Після реакції з оксидом Цинку при високій температурі відбувається їх виродження аж до прояву яскраво виражених піків та смуг поглинання, які відповідають зв'язкам Zn-S при 223 та 290 см⁻¹ з помітним зміщенням, та зв'язків Gd-O та Gd-S в Gd₂O₂S з мінімумом при 435 см⁻¹.

4.1.6 Система ZnO – Tm₂S₃

У вихідному сульфіді Тулію присутня деяка кількість йонів Tm(II), про що вказує спектр Tm₂S₃ в УФ діапазоні, який містить ряд широких інтенсивних смуг в області 200-400 нм (225, 305, 365 нм), та має

двохвильовий характер; він плавно виходить в ближній видимий діапазон та різко спадає до 500 нм (рис. 4.15, кр.1). В спектрі поглинання Tm_2S_3 при квантовому збудженні для йонів Tm^{3+} спостерігаються три групи мало інтенсивних ліній, обумовлених переходами ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{F}_4$.

Після взаємодії вихідних компонентів системи $\text{ZnO-Tm}_2\text{S}_3$ (2:1) (рис. 4.15, кр.2) утворюється сульфід Цинку, який виявляє себе широкою смугою в діапазоні 240-320 нм. Пік з максимумом при 203 нм вказує на наявність Tm(II) в продукті реакції (вочевидь TmO) [121]. Про протікання обмінної реакції також вказують спектри у видимому та ближньому ІЧ діапазонах, для яких помітні зміни інтенсивності поглинання та розщеплення піків, що відповідають за наявність йонів Tm . В ІЧ діапазоні розщеплення основних піків можна інтерпретувати як перехід сульфиду Тулію в оксосульфід. Оскільки довжини зв'язків Tm-O та Tm-S різняться, то й енергії зв'язків нерівнозначні, що і викликає процес розщеплення. На спектрі помітно гипсохромний зсув (в середньому на 5-7 нм) основних піків з одночасним проявом додаткових піків при 1634 та 1836 нм.

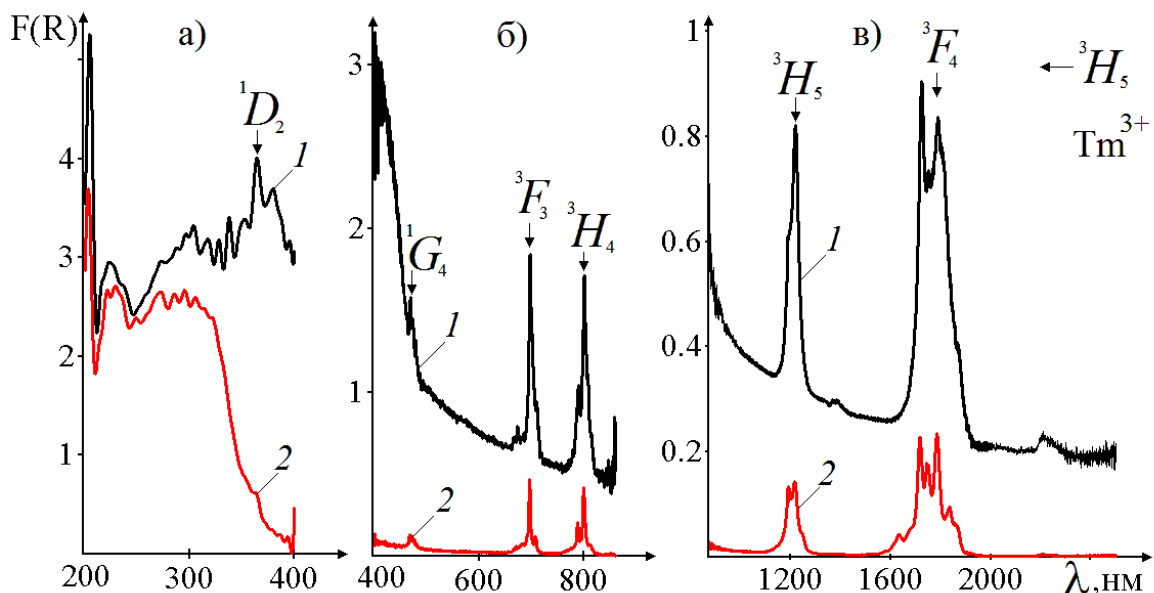


Рисунок 4.15 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1 – Tm_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Tm}_2\text{S}_3(2:1)$

На ІЧ спектрі системи $\text{ZnO-Tm}_2\text{S}_3$ (рис. 4.16, кр.2) присутній пік поглинання при 223 cm^{-1} , який відповідає коливанням зв'язків Tm-S, а також досить інтенсивний пік при 300 cm^{-1} , що відповідає утворенню ZnS. На відміну від ІЧ спектру Tm_2S_3 (рис. 4.16, кр.1), в спектрі системи $\text{ZnO-Tm}_2\text{S}_3$ з'являється широка смуга, що підсумовує ряд піків, в інтервалі $357-558 \text{ cm}^{-1}$ з мінімумом поглинання при 442 cm^{-1} , що відповідає ряду зв'язків Tm-O, Tm-S у новоствореній кристалічній решітці $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$.

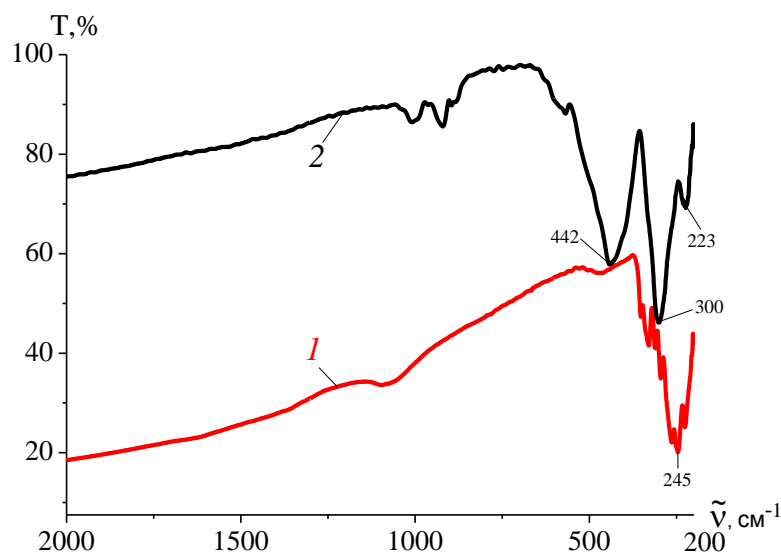


Рисунок 4.16 – ІЧ спектри пропускання зразків:

1 – Tm_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Tm}_2\text{S}_3$ (2:1)

Основні піки, що відповідають за індивідуальні сполуки, такі як ZnS , Ln_2S_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ співпадають з опублікованими літературними даними для цих сполук [111, 118-121]. Там же представлено рентгенофазові характеристики цих речовин, а також їх ІЧ спектри пропускання.

Крім описаних вище систем, термографічно також були досліджені й інші системи (рис. 4.17). Не зважаючи на те, що загальний характер кривих термограм подібний до інших систем, в результаті не був отриманий необхідний продукт. Дані системи не приводили до утворення сульфідів Цинку через невідповідність стехіометричній формулі вихідних сульфідів складу Ln_2S_3 . При розкритті ампул після термографування систем з Європієм та Ітербієм, був виявлений металевий Цинк, а в разі системи з Церієм – елементний Сульфур.

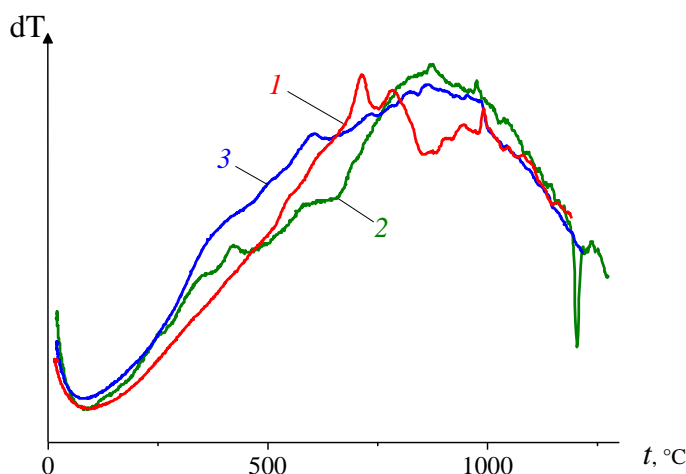


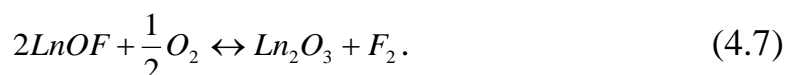
Рисунок 4.17 – Термограми систем: 1 – ZnO-Ce_xS_y (2:1);
2 – ZnO-Eu_xS_y (2:1); 3 – ZnO-Yb_xS_y (2:1)

4.2 Взаємодія в системах ZnO-LnSF (де Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm)

Виходячи із задач роботи, було досліджено взаємодію оксиду Цинку з деякими сульфотриоксидами лантанідів, яка відбувається за схемою (2.16) з утворенням сульфідів Цинку і відповідного оксофториду лантаніду.

В кінцевому випадку, при отриманні тонкоплівкового покриття, необхідно встановити, чи не буде вплив одержуваного оксофториду лантаніду в ZnS більш негативним, ніж участь оксидних домішок в сульфіді Цинку. Для цього наведемо короткі відомості про оксофториди складу LnOF (де Ln = Y, La-Lu).

Оксофториди лантанідів нерозчинні в воді і мінеральних кислотах, крім киплячої сірчаної та соляної кислот, а також гарячої хлорної кислоти [127, 128]. Кристалогідрати для оксофторидів лантанідів невідомі. Сполуки LnOF не окислюються Оксигеном, що підтверджується термодинамічними даними [129] для реакції:



Оксофториди лантанідів відносяться до тугоплавких сполук [130, 131]. Оксофторид Гадолінію GdOF (кубічна модифікація) [132] стійкий в струмі осушеного Нітрогену до 1000°C. При нагріванні вище 1000°C GdOF розпадається на кубічну фазу з меншим параметром елементарної комірки,

яка при охолодженні перетворюється на ромбоєдричну. В роботах [133-135] вивчено термічну поведінку оксофторидів Y, La, Nd, Sm. Оксофторид Неодиму при температурі вище 1475°C [136], а оксофторид Самарію при температурі вище 1500°C [133] розкладаються з утворенням оксиду і видаленням газоподібного продукту.

Отже, з багатьох міркувань оксофториди лантанідів більш стабільні при підвищених температурах і менш реакційноздатні в умовах отримання тонкоплівкових покриттів, ніж оксигенові сполуки Цинку.

Домішка оксиду Цинку взаємодіє з матеріалом випарника (Mo, Ta) з утворенням леткого металевого Цинку по реакціях (1.7), (1.8). У той же час оксофториди лантанідів при взаємодії з матеріалом випарника (вельми мало ймовірному) не утворюють летких продуктів і тим самим запобігають забрудненню тонкоплівкових покриттів, сприяючи покращенню їх якості.

Перші повідомлення про синтез LnOF в результаті твердофазної взаємодії еквімолярної суміші LnF_3 та Ln_2O_3 при 900°C у вакуумі з використанням платинового тигля наведено в [137], де показано, що LnOF кристалізується в кубічній структурі типу флюориту. Взаємодією суміші LnF_3 і Ln_2O_3 в платиновому човнику в струмі сухого Нітрогену при 1050°C отримано оксофториди CeOF, NdOF, SmOF кубічної модифікації [137-139] і оксофториди PrOF, NdOF, SmOF ромбоєдричної модифікації [140]. Нагріванням сумішей $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (де Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) в платиновому тиглі, поміщеному в запаяну кварцову ампулу, при 800-1100°C отримано ромбоєдричні, а у випадку Лантану і Неодиму – кубічні оксофториди в дрібнокристалічному стані [140, 141].

Найбільш детальні дослідження фазових складових в системі $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ проведено в [136, 141, 142]. Отримано ромбоєдричні й тетрагональні фази оксофторидів лантанідів, за виключенням Ітрію, Лантану і Церію, які кристалізуються в області складів $\text{LnO}_x\text{F}_{3-2x}$ ($0,7 \leq x \leq 1$). Показано, що ромбоєдричним фазам відповідає стехіометричний склад LnOF [136, 142-145] та область гомогенності у межах $0,93 \leq x \leq 1$ [136]. Було показано також, що

ромбодрічні фази при нагріванні вище 500°C зазнають зворотнє поліморфне перетворення «ромбодр-куб», пов'язане з розупорядкуванням-упорядкуванням атомів Оксигену і Флуору. Для цього переходу характерно утворення кубічних фаз з великими молекулярними об'ємами в порівнянні з ромбодрічними, а також наявність температурного гістерезису (близько 20°C) при переході «куб- ромбодр».

В [144] визначено умови отримання оксофторидів тетрагональної та ромбодрічної модифікацій. Показано, що оксофториди переходять з тетрагональних в кубічні структури і цей перехід може мати як зворотній, так і незворотній характер. До 600°C оксофториди мали погано сформовану тетрагональну структуру, а при 700°C відбувалося утворення стійкої ромбодрічної модифікації.

На рис.4.18 представлено термограми зразків систем ZnO-LnSF . Всі вони характеризуються наявністю екзо ефектів, що підтверджують протікання обмінної реакції [146].

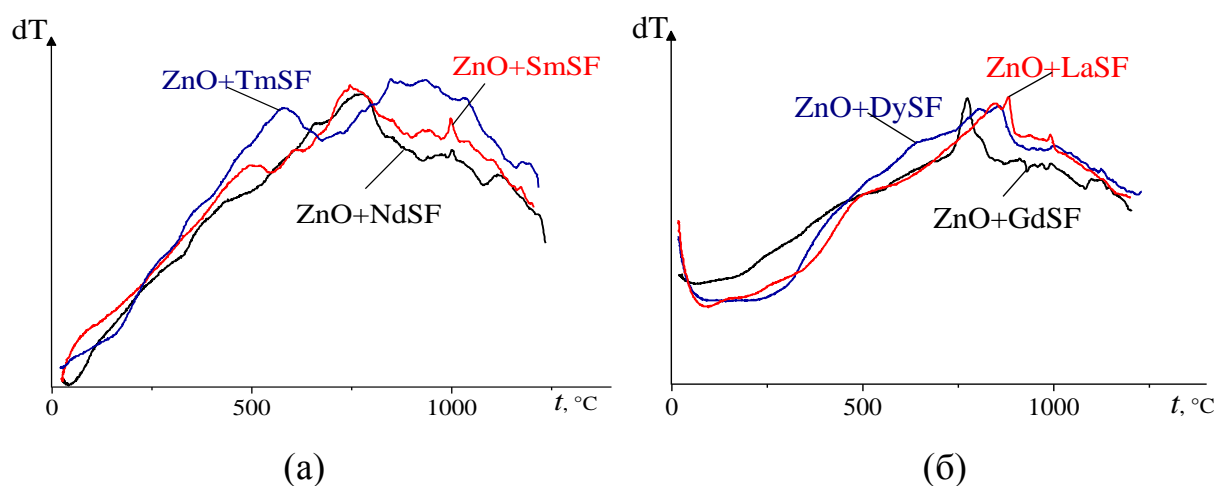


Рисунок 4.18 – Термограми систем ZnO-LnSF (1:1), де Ln – Nd, Sm, Tm (a) и Ln – La, Gd, Dy (б)

Цікаво відзначити, що для сульфотриоксидів з домішкою перемінновалентних елементів (Sm, Tm) явно проглядається подвійний екзо ефект; при цьому, чим більше зміст двовалентної компоненти, тим більше проявлені екзо ефекти та інтервал між ними. Характерні інтервали температур взаємодії представлені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Температурні інтервали протікання обмінних реакцій між ZnO та LnSF

| Система | ZnO- <i>LaSF</i> | ZnO- <i>NdSF</i> | ZnO- <i>SmSF</i> | ZnO- <i>GdSF</i> | ZnO- <i>DySF</i> | ZnO- <i>TmSF</i> |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Інтервал взаємодії, °C | 810-900 | 680-835 | 550-820 | 725-830 | 740-900 | 580-940 |
| Максимум, °C | 880 | 770 | 745 | 770 | 855 | 850 |

Продукти взаємодії ZnO з сульфохлоридами лантанідів істотно відрізняються за своїм фазовим складом і кольором від вихідних реагентів та шихти (табл. 4.5). У випадку системи ZnO-LaSF колір змінюється з зеленувато-жовтого на білий, що говорить про зникнення LaSF. Дійсно, в продуктах реакції виявлено ZnS високотемпературної (гексагональної) модифікації (з невеликою кількістю ізоструктурного ZnO) і LaOF тетрагональної сингонії. Таким чином, це є свідченням протікання реакції сульфідуювання ZnO за схемою (2.16).

Таблиця 4.5 – Дані РФА систем ZnO-LnSF (де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) після термообробки при 900°C

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

На користь цього свідчать спектри дифузного відбиття (рис. 4.19), з яких випливає чітка зміна спектру ДВ 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 у глибокому (вакуумному) УФ діапазоні, і тому не проявляється на спектрі ДВ.

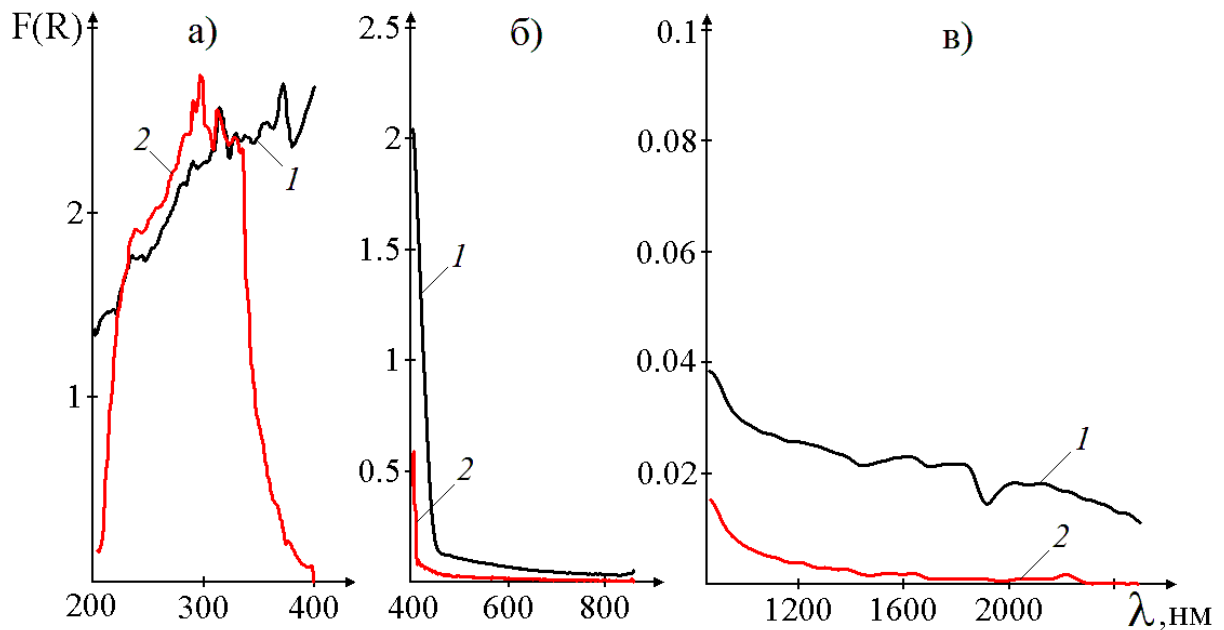


Рисунок 4.19 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– LaSF; 2 – ZnO-LaSF

В системі ZnO-NdSF після термообробки колір змінюється на блакитний, що підтверджує взаємодію і свідчить про зникнення NdSF. Про утворення сульфиду Цинку можна судити по характеристичній смузі, яка з'являється в інтервалі 260-350 нм в УФ діапазоні на СДВ (рис. 4.20). Наявність фази NdOF в продуктах реакції визначає смуга з максимумом при 212 нм. Система до прожарення спектрально практично ідентична чистому сульфогториду Неодиму. Салатового кольору зразок системи після нагрівання до високої температури (вище 1000°C) приймає блакитне забарвлення.

Оскільки в системах з сульфогторидами лантанідів береться співвідношення ZnO-LnSF = 1:1, то відповідно інтенсивність піків лантанідів на спектрах більш яскраво виражена. Основні терми енергетичних переходів в сульфогториді Неодиму аналогічні таким в сульфіді Неодиму: $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$, $^2D_{3/2}$, $^4D_{3/2}$, $^4D_{1/2}$ (УФ). У видимому діапазоні присутні терми переходів $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^4G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ та $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2}$. У ближньому ІЧ діапазоні спостерігається слабкий пік переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

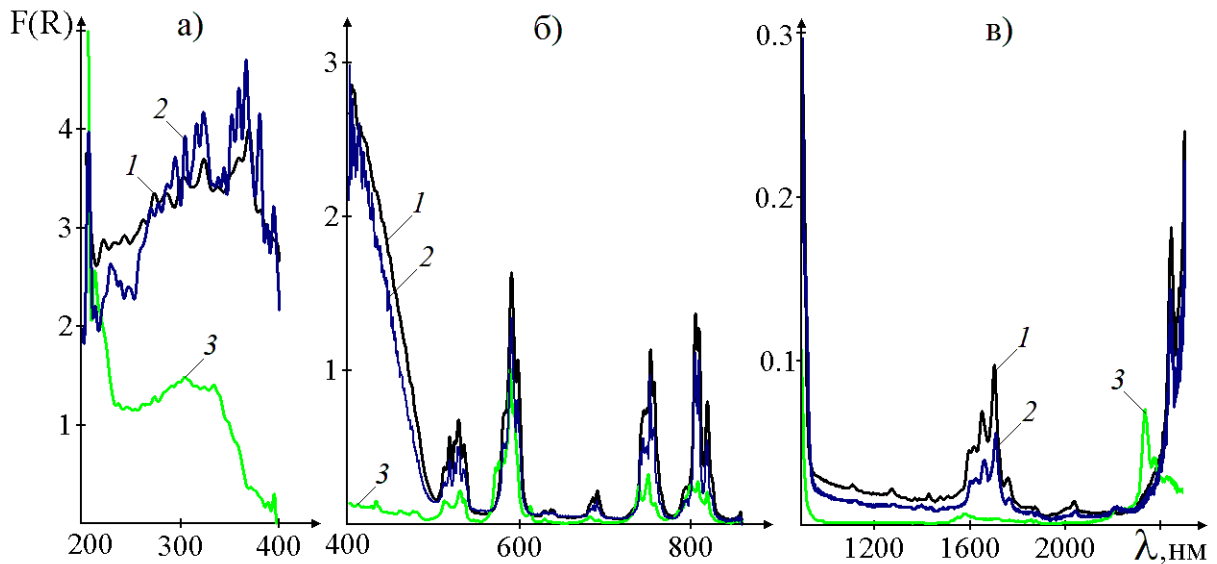
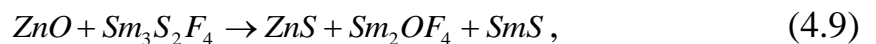
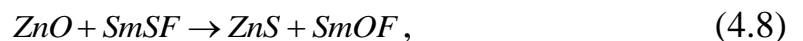


Рисунок 4.20 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків:

1 – NdSF; 2 – ZnO-NdSF до прожарення; 3 – ZnO-NdSF після прожарення

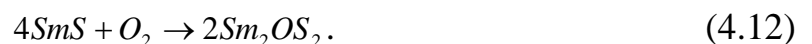
Значно складнішою є інтерпретація продуктів взаємодії ZnO з сульфохлоридами Самарію та Тулію, що, пов'язано із різноманітністю фазового складу самої легуючої добавки та різновалентністю станів лантанідів. Так, у продуктах взаємодії ZnO із сульфохлоридом Самарію достеменно ідентифіковано лише одну фазу – SmOF, решта ж маскується у вигляді різних не ідентифікованих фаз (табл. 4.5). Про перебіг реакцій за ймовірними схемами [83, 84, 91]:



також свідчить зміна кольору з жовтого із сіруватим відтінком на білий з жовтуватим відтінком. Цілком можливо, що у цьому випадку ZnS утворюється у рентгеноаморфному стані, а сполука Sm(II) окиснюється на повітрі:



або



Як впливає зі спектрів ДВ (рис. 4.21, табл. 4.6) в системі відбувається заміна зв'язків Самарій – Сульфур на зв'язки Самарій – Оксиген, а також суттєве зменшення вмісту Sm(II). Про це свідчить помітний гіпсохромний зсув у видимому й УФ діапазонах спектру смуг переносу заряду $S^{2-} \rightarrow Ln(III)$ та $4f-5d$ переходів у Sm(II), а також піків $4f-4f$ переходів у Sm(III) в ІЧ діапазоні спектру.

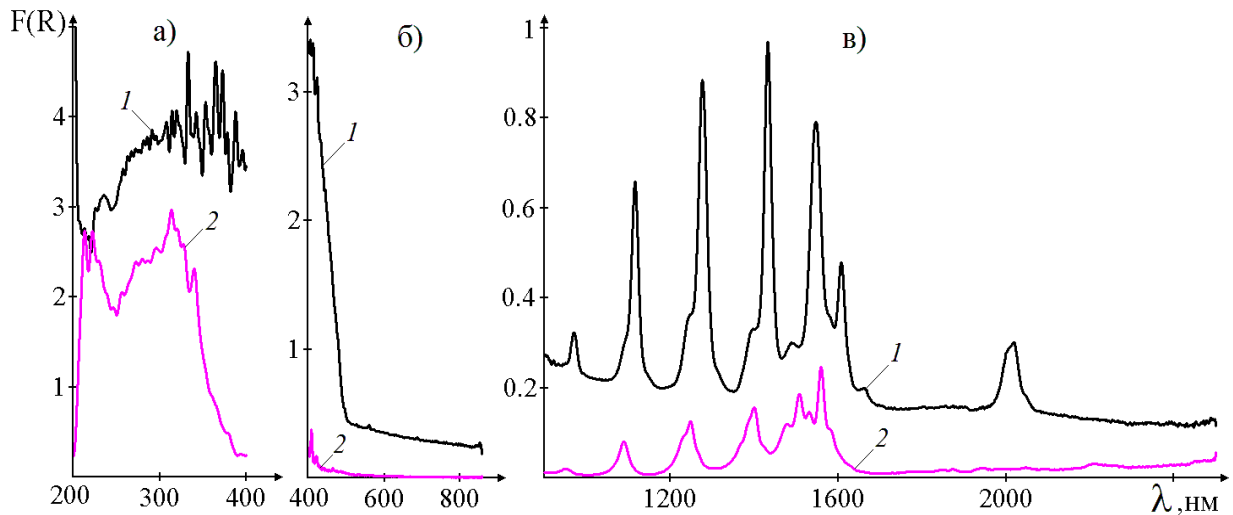


Рисунок 4.21 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1 – SmSF; 2 – ZnO-SmSF

Таблиця 4.6 – Положення смуг поглинання $4f-4f$ електронних переходів в сполуках Sm(III) та системах ZnO-SmSF (λ , нм)

| Сполука (система) | Область спектра | | |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|--|
| | УФ | Видима | ІЧ |
| SmF ₃ | 220 205 315 340 360 370 385 | 410 420 465 480 560 | 945 1085 1240 1385 1405 1490 <i>1520 1585 1955 1990</i> |
| Sm ₂ S ₃ | | 480 | 965 1110 1270 1290 1425 1530 1565 1625 1640 1940 1995 |
| SmSF | 300 330 | 530 565 | 960 <i>1080</i> 1105 1240 1270 1390 1430 1480 1540 1600 1650 1900 <i>2000 2015</i> |
| ZnO - SmSF | 220 | 405 465 485 495 | 1090 1230 1250 1230 1260 1400 <i>1420 1480 1510 1530 1560 1580</i> <i>2020</i> |

Примітка.
Напівжирним шрифтом позначені положення найбільш інтенсивних піків поглинання.
Курсивом позначено плече (прихований пік) поглинання.

Крім того, спостерігається різке звуження смуги поглинання в УФ діапазоні до характерної для ZnS ширини, а в області 200-250 нм

проявляється смуга $4f-5d$ електронних переходів, характерних для йонів Sm(II) [121]. Цікавим є факт значного зменшення інтенсивності піків $4f-4f$ електронних переходів порівняно з SmSF аж до повного зникнення деяких з них (наприклад, поблизу 1000 та 2000 нм).

Спектри люмінесценції (рис.4.22) у видимому діапазоні містять одну широку дифузну смугу досить високої інтенсивності, пов'язану з випромінювальними переходами в йонах Sm(II), а також декілька вузьких піків, обумовлених $4f-4f$ переходами в йонах Sm(III). Залежність положення й інтенсивності смуги $4f-5d$ люмінесценції від довжини хвилі збудження вказує на наявність декількох (мінімум – двох) нееквівалентних позицій випромінювальних центрів Sm(II). Судячи з положення смуги переносу заряду (~ 290 нм) та смуг люмінесценції, йони Sm(II) займають позиції переважно у сульфідній матриці.

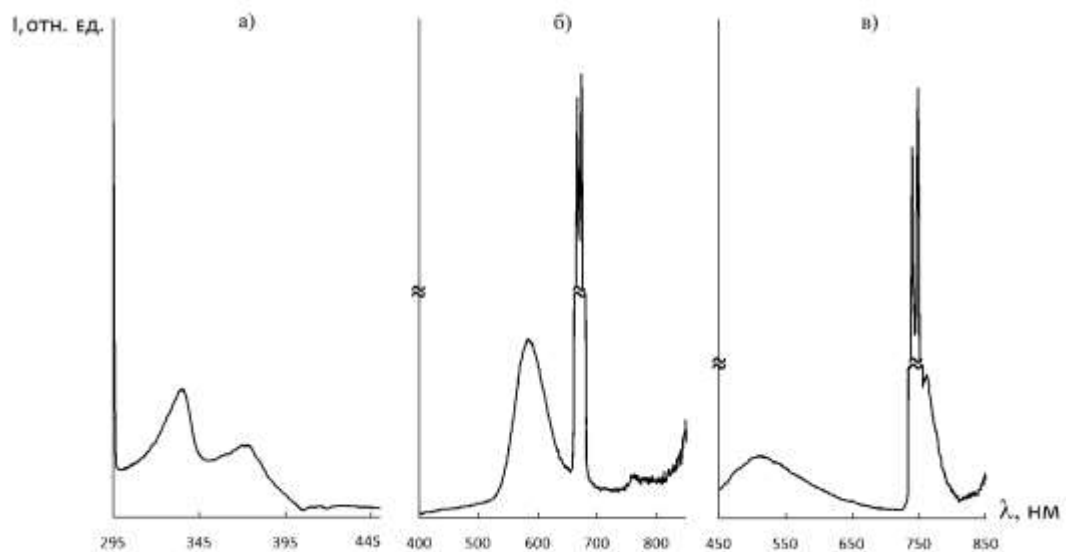


Рисунок 4.22 – Спектри збудження (а) й люмінесценції (б, в) зразків системи ZnO-SmSF після термообробки: а – $\lambda_{\text{люм.}} = 582$ нм; б – $\lambda_{\text{зб.}} = 335$ нм; в – $\lambda_{\text{зб.}} = 372$ нм

Широка смуга GdSF в УФ області (рис. 4.23, кр.1) перетворюється в системі ZnO-GdSF в більш вузьку, характерну для ZnS смугу з накладанням піку GdOF. Зміна забарвлення з зеленувато-жовтого, властивого GdSF, на біле для системи ZnO-GdSF, виражається різким зменшенням поглинання в діапазоні 400-490 нм. У ближньому ІЧ діапазоні відсутні піки, відповідні $4f-$

$4f$ електронним переходам в йоні Gd^{3+} , оскільки у Gd всі орбіталі заповнені по одному електрону і будь-який електронний перехід не матиме енергетичного прояву.

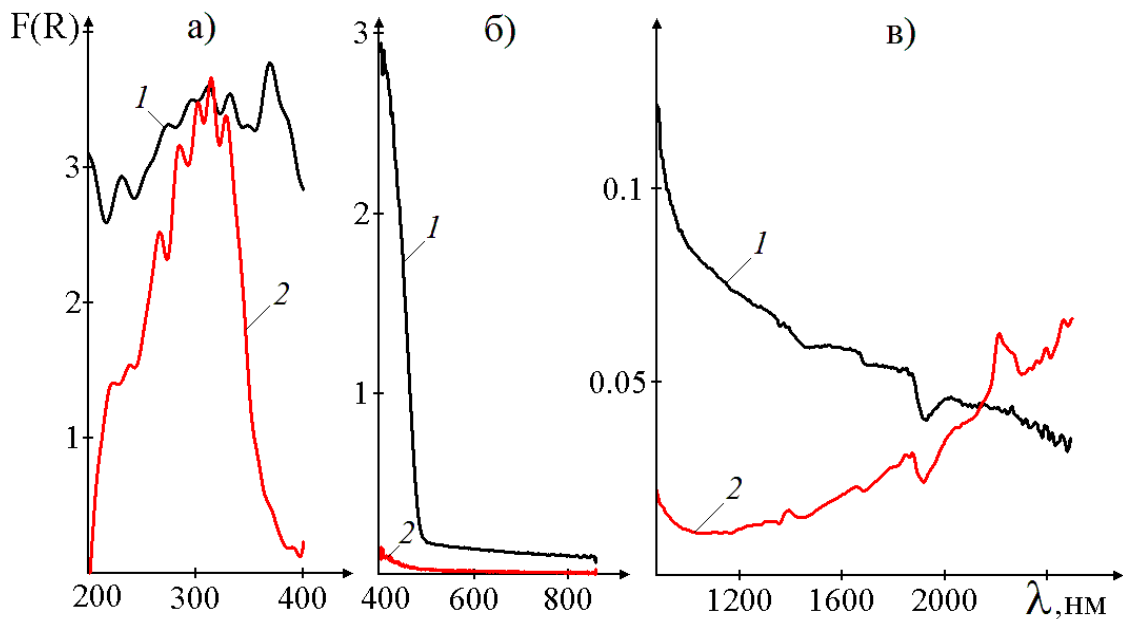


Рисунок 4.23 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків:

1 – GdSF; 2 – ZnO-GdSF

В спектрі DySF (рис. 4.24) в УФ і видимій (частково) областях присутня широка дифузна смуга переносу заряду з ліганду (S^{2-}) на йон металу (Dy^{3+}). У випадку системи ZnO-DySF відбувається зміна спектра з широкого, характерного для DySF на більш вузький, характерний для ZnS, максимум якого батохромно зміщується. Смуга поглинання DyOF знаходиться в далекому (вакуумному) УФ діапазоні і лише частково проявляється на спектрі ДВ в інтервалі довжин хвиль 200-218 нм. На спектрах ДВ DySF в області 900-1800 нм присутні інтенсивні смуги, що відповідають $4f-4f$ -електронним переходам в йонах Dy^{3+} . В системі ZnO-DySF піки $4f-4f$ -електронних переходів в йонах Dy^{3+} стають менш інтенсивними, гіпсохромно зсунуті і збігаються з такими для DyOF, що є підтвердженням протікання реакції (2.16).

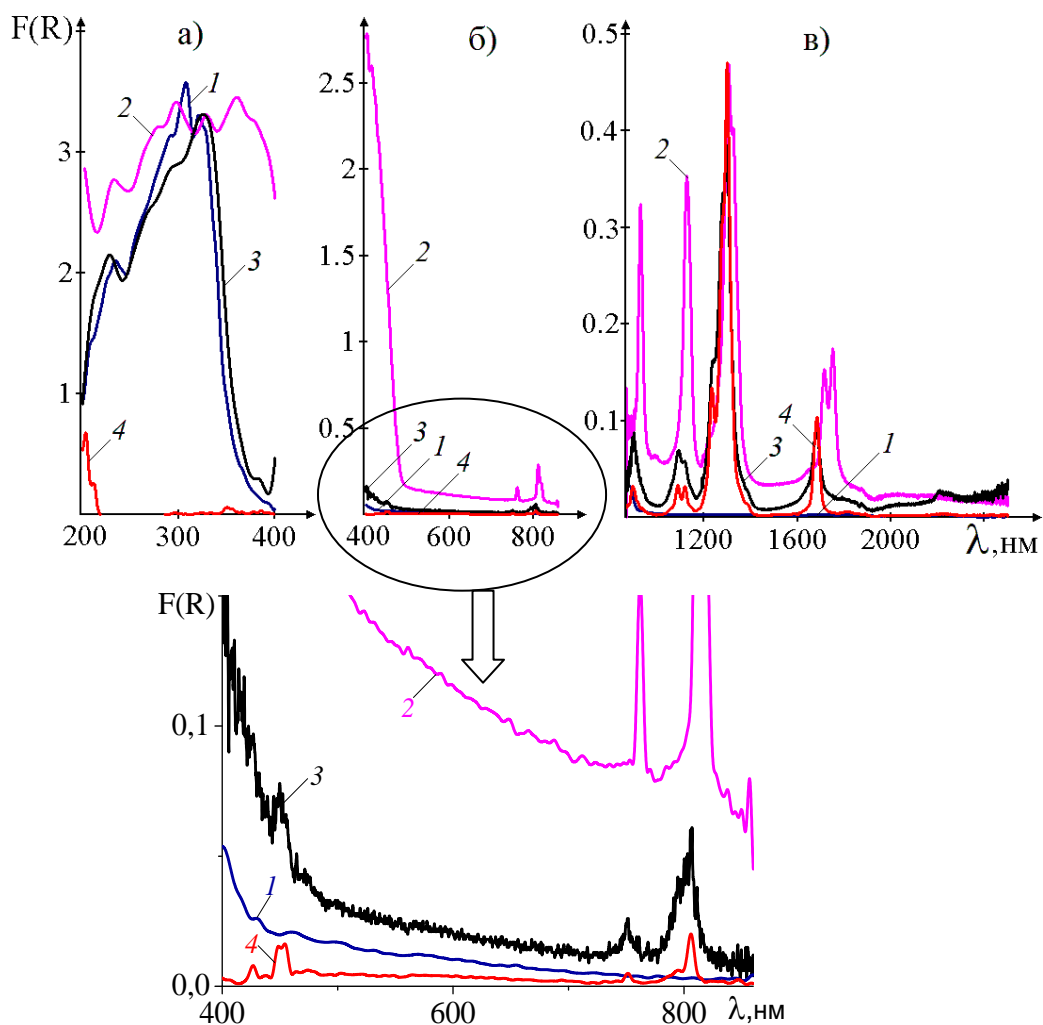
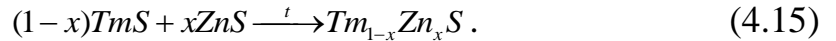


Рисунок 4.24 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків:

1– ZnS; 2 – DySF; 3 – ZnO-DySF; 4 – DyOF

Що стосується взаємодії ZnO з сульфоторидами Тулію (точніше, з його фазовими складовими), дані РФА не дають певної відповіді на питання про характер змін у складі. На відміну від системи з SmSF, відсутні обидва можливі продукти взаємодії – не тільки ZnS, але й TmOF, хоча й вихідні реагенти, ZnO та TmSF ($Tm_3S_2F_4$) також зникають (табл. 4.5). На користь взаємодії свідчить і зміна забарвлення – з сіруватого на біле. Дещо дивним видається поява великої кількості фази TmS з викривленою структурою, яка мала б надавати продуктів взаємодії певного забарвлення. Складається враження, що більшість фаз перебуває у рентгеноаморфному стані або „приховується” у структурі TmS або ж у інших, не ідентифікованих фазах. Можливими схемами взаємодії у цьому разі є наступні:



Через менший, ніж у Sm(II), розмір іонів Tm(II) у даному випадку, скоріш за усе, утворюється не складна сполука, а твердий розчин на базі TmS.

На спектрі ДВ (рис. 4.25) в УФ діапазоні спостерігається виникнення смуги поглинання ZnS у діапазоні 200-380 нм, а також смуги $4f-5d$ переходу в йоні Tm(II) у діапазоні 200-250 нм. Натомість зникає „двогорба” смуга поглинання, характерна для сульфотригідів Тулію, вочевидь, пов’язана з переносом 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(III) стають різкішими, чіткішими й більш розділеними, а також дещо зсунутими у короткохвильовий діапазон (табл. 4.7). Зовсім зникає смуга поглинання при ~ 2300 нм, виникнення якої пов’язане, скоріш за усе, з йонами Tm(II). Отже, можна вважати, що кількість Tm(II) після взаємодії з ZnO й зберіганні на повітрі суттєво зменшується через окиснення.

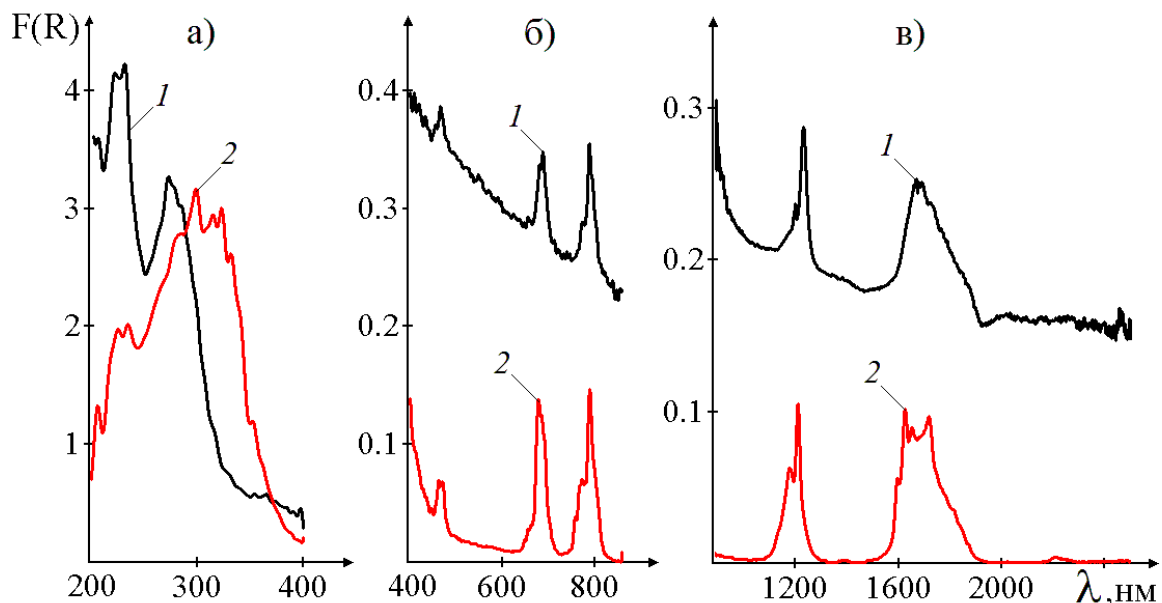


Рисунок 4.25 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру зразків: 1– TmSF; 2 – ZnO-TmSF

Таблиця 4.7 – Положення смуг поглинання $4f-4f$ електронних переходів в сполуках Tm(III) та системах ZnO-TmSF (λ , нм)

| Сполука (система) | Область спектра | | |
|--|---|---|--|
| | УФ | Видима | ІЧ |
| TmF ₃ | 230 260 355 | 470 655 685 700 705 780 790 800 820 830 | 1160 1215 <i>1240</i> <i>1280</i> 1380 1670 1685 1710 1750 1790 1820 1870 2270 |
| Tm ₂ S ₃ | 300 | 400 430 470 670 700 790 800 | <i>1195</i> 1225 1730 1795 1815 <i>1880</i> <i>2275</i> |
| TmSF | 225 230 275 295 | 400 470 690 795 | 1190 1220 1670 1695 2275 |
| ZnO - TmSF | 325 355 | 400 465 475 665 675 680 710 775 780 785 790 800 805 815 | <i>1170</i> 1210 1635 1665 1690 1730 1755 1785 1850 1880 2280 |
| Примітка. Напівжирним шрифтом позначені положення найбільш інтенсивних піків поглинання. Курсивом позначено плече (прихований пік) поглинання. | | | |

Спектри люмінесценції продуктів взаємодії ZnO з фазами сульфогториду Тулію (рис. 4.26) відрізняються значно вищою інтенсивністю порівняно з такими для системи ZnO-SmSF, а смуга випромінювання з максимумом при 580 нм є значно ширшою. Цей факт є свідченням на користь більшого вмісту залишкових йонів Tm(II) у продуктах взаємодії ZnO з TmSF та Tm₃S₂F₄ порівняно з системою ZnO-SmSF.

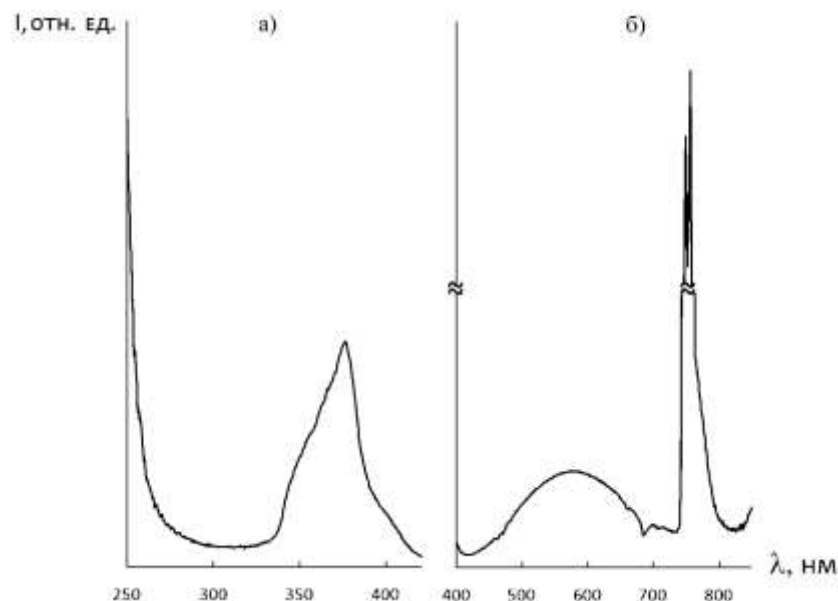


Рисунок 4.26 – Спектри збудження (а) й люмінесценції (б) зразків системи ZnO-TmSF після термообробки: а – $\lambda_{\text{люм.}} = 440$ нм; б – $\lambda_{\text{зб.}} = 367$ нм

Помітним є також наявність у спектрі люмінесценції ще двох, менш інтенсивних смуг в області довжин хвиль біля 700 нм, а також вузьких піків поблизу 750 нм. Якщо віднесення „головної” смуги люмінесценції до $5d \rightarrow 4f$ електронних переходів не викликає сумнівів, то природу решти смуг поки що не з'ясовано. Так, спектр збудження люмінесценції містить смугу з максимумом при 375 нм, яка, однак, складається з декількох смуг, що перекриваються (перегин при 360 нм).

Для ідентифікації продуктів, одержаних в результаті обмінної реакції (2.16) було знято ІЧ спектри пропускання зразків, що пройшли термообробку (рис.4.27) [146].

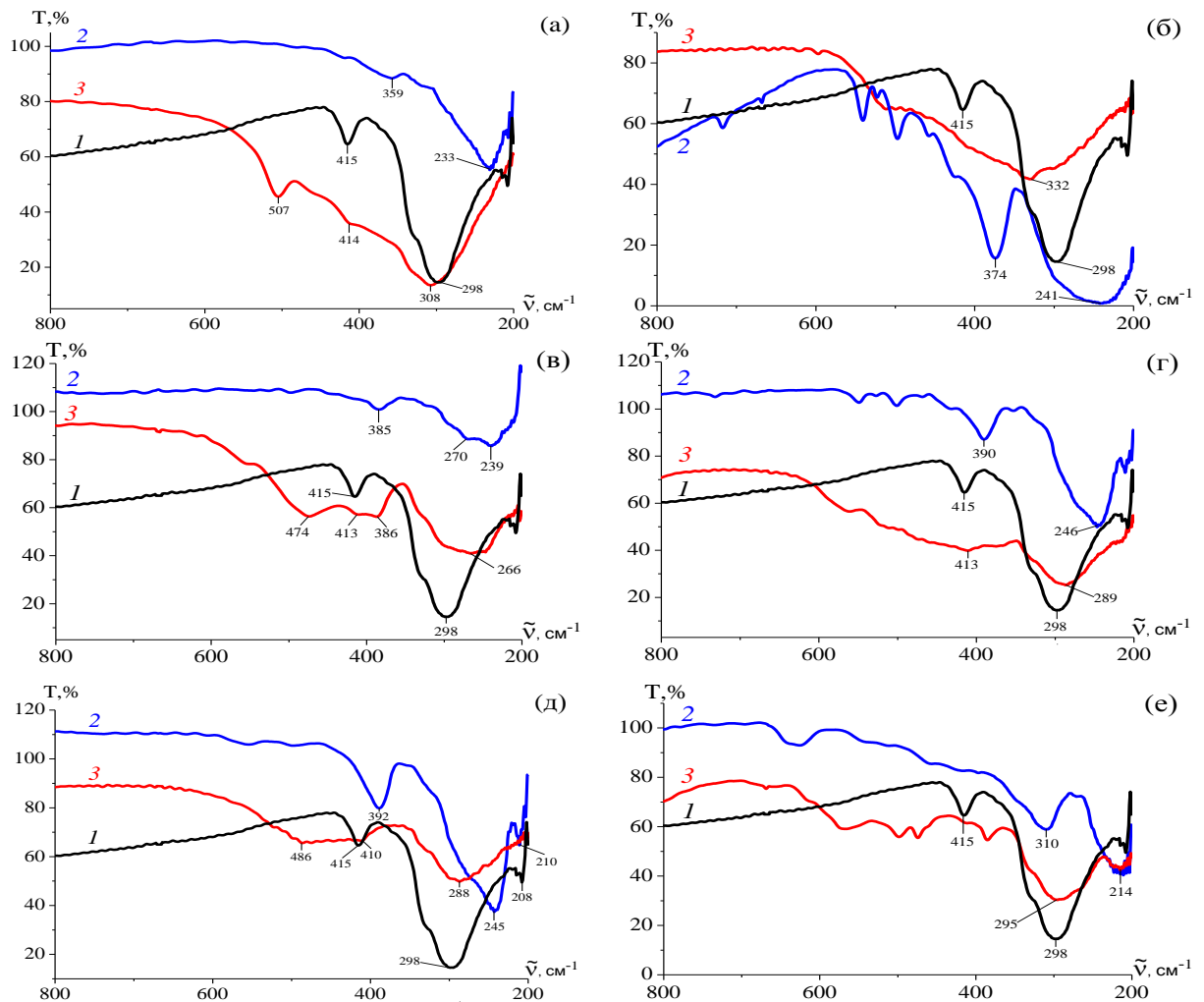


Рисунок 4.27 – ІЧ спектри пропускання зразків:

1 – ZnS; 2 – LnSF; 3 – ZnO-LnSF (1:1)

(де Ln=La (а), Nd (б), Sm (в), Gd (г), Dy (д), Tm (е))

Для порівняння також наведено спектри LnSF та ZnS. В ІЧ спектрі сульфїду Цинку, крім основної смуги валентних коливань решітки ZnS при $\tilde{\nu} = 298 \text{ см}^{-1}$, присутній досить різкий пік при $\tilde{\nu} = 415 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про наявність фази ZnO в матеріалі. В спектрах сполук LnSF смуги поглинання в області $230\text{-}260 \text{ см}^{-1}$ можна віднести до валентних коливань зв'язків Ln–S, а смуги поглинання в області $360\text{-}390 \text{ см}^{-1}$ можна віднести до валентних коливань зв'язків Ln–F [120, 147].

В результаті обмінної реакції взаємодії ZnO з сульфофторидами лантанідів утворюється сульфід Цинку і оксофторид відповідного лантанїду. При цьому пік оксидної домішки практично повністю зникає або стає менш вираженим (у випадку Sm і Tm). Можливо, це пов'язано з тим, що SmSF і TmSF від самого початку містять домішки двовалентних катіонів, а вихідні суміші готувалися зі стехіометричного розрахунку на LnSF.

В усіх зразках фіксується пік, що відповідає зв'язкам Zn–S з батохромним (LaSF) або гіпсохромним зміщенням (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Положення характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах індивідуальних LnSF і зразків систем ZnS (ZnO) – LnSF

| № | Склад | Положення піків поглинання, см^{-1} | | |
|----|----------|--|------------|----------|
| | | | | |
| 1 | ZnS | 208 | 298 | – |
| 2 | ZnO | – | 438 | 415 |
| 3 | LaSF | 207 | 233 | 359 |
| 4 | ZnO–LaSF | – | 308 | 412 |
| 5 | NdSF | 241 | | 374 |
| 6 | ZnO–NdSF | 220-480 (330) | | |
| 7 | SmSF | 239 | 270 | 385 |
| 8 | ZnO–SmSF | – | 264 | 411 |
| 9 | GdSF | 213 | 246 | 390 |
| 10 | ZnO–GdSF | – | 289 | 413 |
| 11 | DySF | 210 | 245 | 392 |
| 12 | ZnO–DySF | – | 288 | 410, 486 |
| 13 | TmSF | 214 | 310 | 625 |
| 14 | ZnO–TmSF | 215 | 295 | 412 |

В ІЧ спектрах оксофторидів наявні смуги поглинання з максимумами в областях 250-270 і 320-520 см^{-1} , що відповідають зв'язкам Ln-O, Ln-F [120, 145]. І лише у випадку з TmOF цей інтервал поширюється до 570 см^{-1} через розчинення Tm(II) в матриці TmOF з отриманням складноформульних сполук із значним викривленням параметрів кристалічної решітки.

Порівняння ІЧ спектрів відповідних оксофторидів Гадолінію [148], показало наявність двох смуг поглинання з двома максимумами різної інтенсивності (перший в області 505-510 см^{-1} , другий – близько 535 см^{-1}), що свідчить про оксофторидну структуру цих сполук. Оксофторид складу $\text{Gd}_6\text{O}_5\text{F}_8$ має ІЧ спектр з однією смугою поглинання близько 521 см^{-1} , але в ІЧ спектрі $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{F}_7$ вже проявляються характерні три максимуми поглинання в області 510, 542 і 556 см^{-1} .

Наведені в таблиці 4.8 дані підтверджують утворення зв'язків Zn-S і відсутність Zn-O, а також перехід LnSF в оксофторид відповідного лантаніду з заміною зв'язків Ln-S на Ln-O.

4.3 Фазові відношення в системі ZnS-Gd₂S₃

Фазові відношення в системі ZnS-Gd₂S₃ цікаві через можливість отримання нових напівпровідникових і оптичних матеріалів. Наші дослідження були стимульовані отриманням нових ПУМ з відмінними від вихідних речовин оптичними та експлуатаційними властивостями (механічна міцність, коефіцієнти заломлення, легкість нанесення плівок).

Раніше численними дослідженнями різноманітних складів системи ZnS-Gd₂S₃ (50-100% мол.) було виявлено, що при аналізі таблеток вихідного матеріалу (після спікання при 1000-1100°C), плаву матеріалу після ЕПВ або резистивного нанесення тонкоплівкових покриттів не були виявлені сполуки, відмінні від вихідних.

Однак, у [51] в системі ZnS-Gd₂S₃ були виявлені дві потрібні сполуки: ZnGd₂S₄, що плавиться конгруентно при температурі 1850К і ZnGd₄S₇, що плавиться інконгруентно при 1950К по перітектичній реакції. Представлена в роботі фазова діаграма (рис. 4.28a) побудована з явними помилками в

області, багатій сульфідом Цинку. Температура плавлення ZnS 1800K не відповідає літературним значенням. Також ставиться під сумнів і значення точок, взяті для побудови кривих ліквідусу в діапазоні від 75 до 100 % мол. ZnS.

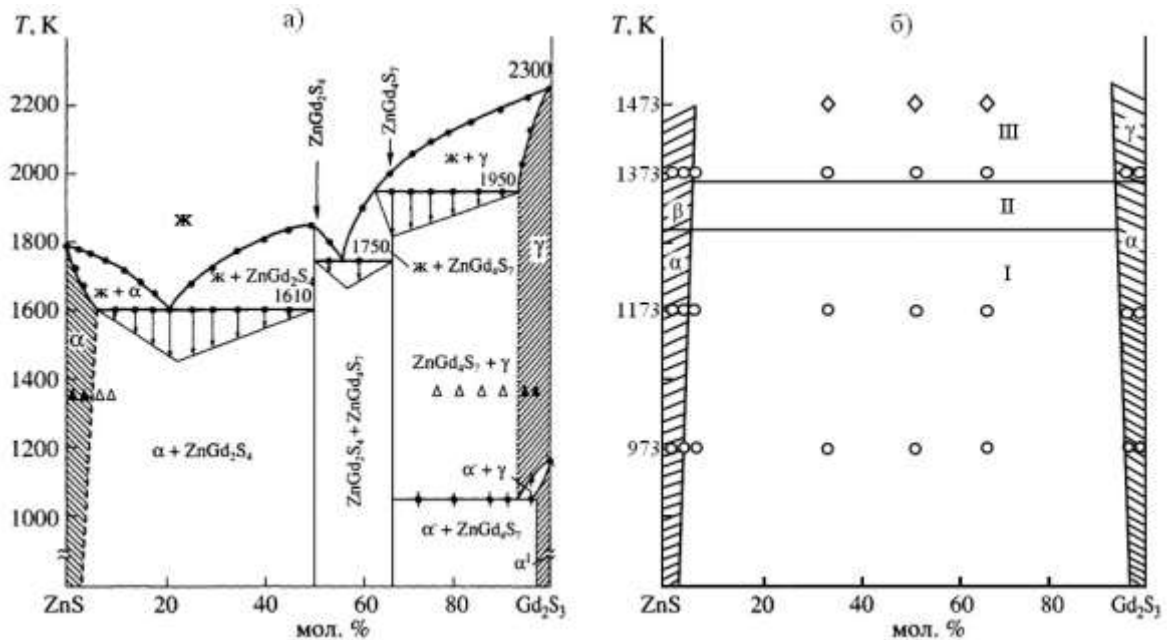


Рис. 4.28 – Фазові діаграми системи ZnS-Gd₂S₃: а) дані роботи [51]; б) наші дані: I – (α-ZnS+α-Gd₂S₃); II – (β-ZnS+α-Gd₂S₃); III – (β-ZnS+γ-Gd₂S₃)

Сульфід Гадолінію Gd₂S₃ існує у вигляді двох поліморфних модифікацій: низькотемпературній α-Gd₂S₃ ромбічної сингонії типу α-La₂S₃ ($a=0,7338$ нм, $b=0,3932$ нм, $c=1,5273$ нм, пр.гр. Rnma) і високотемпературній γ-Gd₂S₃ з кубічною структурою типу Th₃P₄ ($a=0,8387$ нм). Температура плавлення Gd₂S₃ складає 1885°C [149]. Згідно даним [150] температура поліморфного переходу α-Gd₂S₃ ↔ γ-Gd₂S₃ знаходиться в області 1333-1475K.

Для вивчення фазових відношень в системі ZnS-Gd₂S₃ було приготовлено 24 зразка в інтервалі концентрацій ZnS від 98 до 2 % мол. Сульфід Цинку був попередньо відмитий від оксиду Цинку і розчинних солей Цинку розчином оцтової кислоти і ретельно просушений у вакуумі і прожарений в середовищі інертного газу (Аргон). Сульфід Гадолінію (отриманий ампульним методом з елементів) був прожарений при

температурі 500-600°C для відгонки надлишку Сульфуру. Вихідні склади після змішування ретельно гомогенізували в агатовій ступці і прожарювали протягом 15-20 ч при температурах 700, 900, 1100°C в середовищі інертного газу (Аргон). Наважка становила 2-5 г. Склади з співвідношенням компонентів $ZnS:Gd_2S_3 = 2:1, 1:1, 1:2$ в запаяних кварцових ампулах прожарювали при 1200°C протягом 6-7 годин і різко гартували до 15°C (ампула об'ємом 3 мл різко занурювалася в ємність з водою об'ємом 12 л). Ідентифікація отриманих після ізотермічного відпалу складів проводилась за допомогою РФА, СДВ, ІЧ спектроскопії та хімічного аналізу.

Термічний аналіз зразків системи $ZnS-Gd_2S_3$ взятих у співвідношенні 2:1, 1:1, 1:2 в запаяних кварцових ампулах не зафіксував теплових ефектів аж до 1100°C. Індивідуальних потрійних сполук також виявлено не було.

За отриманими результатами було побудовано фазову діаграму (рис. 4.28б), яка є системою евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю в твердому стані на основі вихідних сульфідів. 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).

Висновки до розділу 4:

1. Підтверджено, що в результаті обмінних реакцій оксиду Цинку з сульфідами та сульфофторидами лантанідів утворюються ZnS і оксосульфід (складу Ln_2O_2S гексагональної сингонії) або оксофторид (складу $LnOF$ тетрагональної сингонії) відповідного лантаніду. Оксосульфідів складу Ln_2OS_2 не виявлено.

2. За даними термічного аналізу зразків систем $ZnO-Ln_2S_3$ визначено інтервали взаємодії вихідних компонентів. Встановлено, що для системи $ZnO-La_2S_3$ взаємодія відбувається в інтервалі 720-960°C. Схожі інтервали температур (від 700 і до 900°C) визначені й для систем з сульфідами Неодиму, Гадолінію та Диспрозію. Більш складна картина спостерігалася для сульфідів Самарію і Тулію, що ймовірно, пов'язано з присутністю в цих

зразках катіону в двох ступенях окиснення (Ln^{2+} і Ln^{3+}), що підтверджується СДО і РФА.

3. Візуально-політермічним методом вивчено систему $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$. Спостерігалася чітка зміна забарвлення зразка при зростанні температури: до 500°C колір зразка бордовий, далі слідувала зміна кольору на світло-бордовий (700°C), світло-коричневий (800°C) і бруднувато-білий (900°C). При 900°C утворюється суміш сульфїду Цинку та окосульфїду Диспрозію.

4. Термограми зразків систем ZnO-LnSF показали, що для сульфофторидів La, Nd, Gd, Dy взаємодія з оксидом Цинку починається в інтервалі температур від 680°C (Nd) і до 810°C (La) та закінчується між 835°C (Nd) і 900°C (La, Dy). Інтервали взаємодії для перемінновалентних катіонів Самарію і Тулію лежать в області 530-820 (з максимумом при 745°C) та 580-940 (з максимумом при 850°C), відповідно.

5. Спектр люмінесценції системи ZnO-SmSF чітко показав, що люмінесціують як йони Sm(II), що пов'язано з $4f-5d$ переходами (широка смуга люмінесценції), так і йони Sm(III) – вузькі полоси $4f-4f$ переходів. Для системи ZnO-TmSF визначені смуги люмінесценції з максимумом при 580 нм ($4f-5d$ переходи), вузькі полоси в області 700-750 нм не ідентифіковано.

6. Вивчено фазові співвідношення в системі $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$. Діаграма стану системи евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю компонентів в твердому стані. Проміжних фаз складу ZnGd_2S_4 ($\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3=1:1$) та ZnGd_4S_7 ($\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3=1:2$), відомих в літературі, не знайдено. Виявлено тверді розчини на основі ZnS (до 2% мол. Gd_2S_3) і на основі Gd_2S_3 (до 4% мол. ZnS).

Глава 5. Отримання ПУМ на основі сульфїду Цинку, модифікованого сульфїдами й сульфофторидами лантанїдів.

Склад композитів. Дослідження тонкоплівкових покриттів

Основним методом створення тонкошарових оптичних покриттів є випаровування неорганічних речовин з подальшою їх конденсацією на підкладки (скло, монокристали, метали, сплави та ін.) у вакуумі. Ці речовини об'єднують загальною назвою – плівкоутворюючі матеріали або матеріали для вакуумного випаровування.

Специфічні якості тонкошарових оптичних покриттів (термостійкість, вологостійкість, хімічна інертність, механічна та енергетична міцність, світлопропускання, поглинання, відбиття та ін.), а також особливості технології їх отримання визначають відповідні вимоги до матеріалів для тонкошарової оптики. В даний час вони повинні містити в сумі не менш ніж 99% основної речовини (основних речовин в разі композиційних матеріалів) регламентованого складу; концентрація хромофорних домішок (Ферум, Кобальт, Купрум, Плюмбум, Манган, Нікель та ін.) повинна бути не більш ніж $10^{-3}\%$; мінімальний зміст хлоридів, сульфатів, карбонатів, зв'язаного, структурного та адсорбованого Оксигену. Для технологічності нанесення ПУМ повинні мати компактну, не порошкоподібну форму (таблетки, гранули, плави) з достатньою механічною міцністю та щільністю, що не забруднює при нанесенні вакуумну камеру. Матеріали не мають взаємодіяти з матеріалами човника для напилення. Такі неорганічні матеріали при випаровуванні істотно не порушують вакуумний режим установки випаровування.

Сульфід Цинку, а також суміші та складні сполуки на його основі, використовують як матеріали для вакуумного напилення при виготовленні відбиваючих та просвітлюючих покриттів в різного роду фільтрах та дзеркалах в основному в ІЧ області спектра. Тому представляє інтерес вивчення хімії легування сульфїду Цинку сульфїдами та сульфофторидами лантанїдів та розробка на базі цих досліджень методів отримання матеріалів

для вакуумного випаровування з покращеними оптичними та експлуатаційними характеристиками. Науковою основою для отримання нових ПУМ для вакуумного випаровування є дослідження процесів, що протікають в системах $ZnS-Ln_2S_3(LnSF)$, вивчення формування складу фаз, що утворюються та взаємозв'язку їх з оптичними характеристиками.

Для отримання тонких плівок з покращеними властивостями необхідно подолати кілька проблем, пов'язаних з нестехіометричністю сполук, наявністю кисневих домішок, а також багатофазністю композиційних матеріалів.

Раніше, нами при дослідженні матеріалів деяких лантанідів зі змішаними аніонами було синтезовано сульфохлориди $LnSF$ [151, 152]. Однією з цілей цієї роботи було дослідити можливість використання цих сполук як індивідуальних оптичних матеріалів для резистивного випаровування в вакуумі. Однак, в результаті було отримано плівки на основі фторидів відповідних лантанідів з дуже поганою адгезією до підкладки (скло, кварц) й відповідно, дуже низькою механічною міцністю. У човнику після резистивного випаровування в якості плаву було виявлено сульфохлориди та сульфідні відповідних лантанідів.

Цікаво відзначити, що покриття, отримані випаровуванням сульфохлоридів лантанідів, містять практично чисту фазу фториду лантаніду, проте відрізняються дещо вищими оптичними й експлуатаційними параметрами в порівнянні з покриттями, отриманими з фторидів тих же металів. Природа цього явища може бути обумовлена, вочевидь, оптимальним співвідношенням кристалічної й аморфної фаз. У покриттях на основі $LnSF$, також можлива наявність різновалентних атомів лантанідів. В цілому помітно, що чим більш різноманітним є склад вихідного фторидного ПУМ, тим більш ймовірною є поява аморфної складової в структурі відповідного покриття.

5.1 Методи оцінки вмісту ZnO в ZnS

Факт протікання обмінних реакцій між оксидною домішкою і добавками сульфідів й сульфофторидів лантанідів може бути використаний для наближеної оцінки вмісту ZnO в сульфіді Цинку. Визначення кількості оксигенвмісних домішок необхідно для знаходження співвідношення речовин в композитному матеріалі.

Для ідентифікації оксигенвмісних фаз використовують переважно рентгенівський фазовий аналіз, що має ряд обмежень, зокрема по чутливості. Крім того, якщо домішка є рентгеноаморфною або не утворює окремої фази, утворюючі тверді розчини на основі базового матеріалу, метод РФА виявити її не може. Нами запропоновано якісне і напівкількісне визначення оксигенвмісних домішок в оптичних матеріалах на основі сульфїду Цинку методами візуально-політермічного аналізу, спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ спектроскопії. Для ідентифікації та диференціації сполук лантанідів методами електронної спектроскопії, зокрема – дифузного відбиття, найбільш інформативним є ближній ІЧ діапазон спектру [153].

В якості моделі, на якій відпрацьовано методи допущання систем $ZnS(ZnO)-Ln_2S_3(LnSF)$, було обрано сполуки диспрозію, зокрема Dy_2S_3 та $DySF$ (див. п.4.1.1). В спектрах дифузного відбиття сполук Диспрозію в ближній ІЧ області проявляються характеристичні смуги, обумовлені $4f-4f$ електронними переходами в йоні лантанїду. Положення максимумів (табл. 5.1), інтенсивність та розщепленість даних смуг істотно залежать від аніонного оточення, що може бути використано для ідентифікації та виявлення індивідуальних неорганічних сполук. Спектри ДВ Dy_2S_3 характеризуються істотним батохромним зсувом більшості смуг відбиття в порівнянні зі смугами спектра Dy_2O_3 та великою гіперхромією. Оксосульфїд Диспрозію займає проміжне положення між оксидом та сульфїдом як по зсуву смуг, так і за величиною інтенсивності (рис. 5.1).

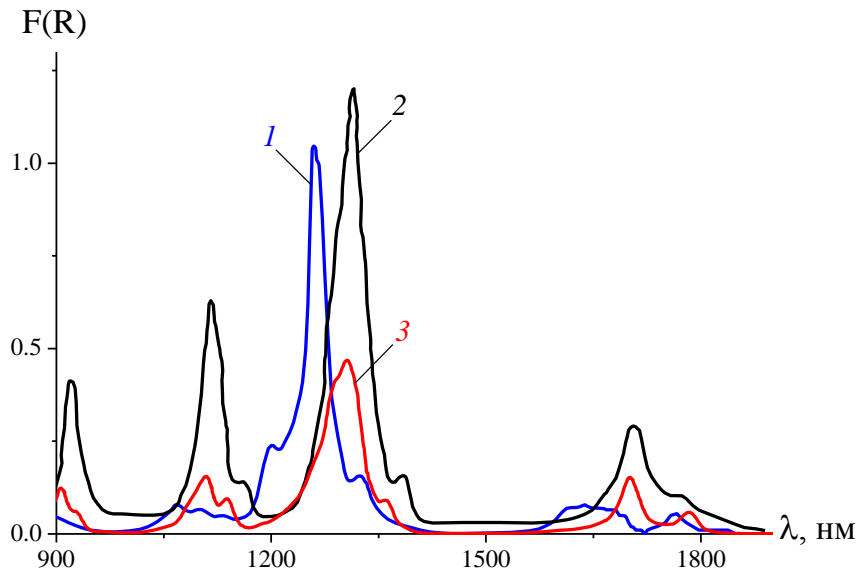
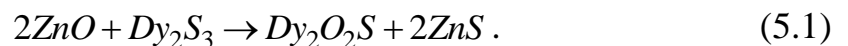


Рис. 5.1 – Спектри ДВ сполук: 1 – Dy_2O_3 , 2 – Dy_2S_3 , 3 – Dy_2O_2S

Таблиця 5.1 – Характеристики спектрів дифузного відбиття оксиду, сульфїду та оксосульфїду Диспрозїю (III) в ближній ІЧ області

| Dy_2O_3 | | Dy_2S_3 | | Dy_2O_2S | | Електронний перехід |
|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|--|
| λ_{\max} , | F(R) | λ_{\max} , | F(R) | λ_{\max} , | F(R) | |
| 900 | 0,046 | 919 | 0,411 | 907 | 0,120 | ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ |
| 1070 | 0,080 | 1115 | 0,626 | 1110 | 0,153 | ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2}$ |
| 1260 | 1,042 | 1315 | 1,198 | 1305 | 0,468 | ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2}$ |
| 1638 | 0,076 | 1705 | 0,293 | 1701 | 0,152 | ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ |

При зіставленні спектрів ДВ оксосульфїду Диспрозїю з продуктом реакції (5.1) і системами $ZnS-Dy_2S_3$ (5; 18,7% мас.) (рис. 5.2, табл. 5.2), в порівнянні зі спектрами Dy_2S_3 , спостерігається суттєва зміна величин параметрів F(R).



Характер спектра ДВ продукту реакції (5.1), в якому частка ZnS відносно невелика, ідентичний спектрам, отриманим у відсутності сульфїду Цинку, однак, його кількісні параметри дещо змінюються.

У вихідному матеріалі ZnS, що було використано для синтезу систем $ZnS-Dy_2S_3$ (5; 18,7% мас.), безумовно, містилися оксигенвмісні домішки, оскільки на спектрі зразка $ZnS-Dy_2S_3$ 5% мас. спостерігається характерне для Dy_2O_2S розщеплення смуг II і IV, а також зменшення величини F(R).

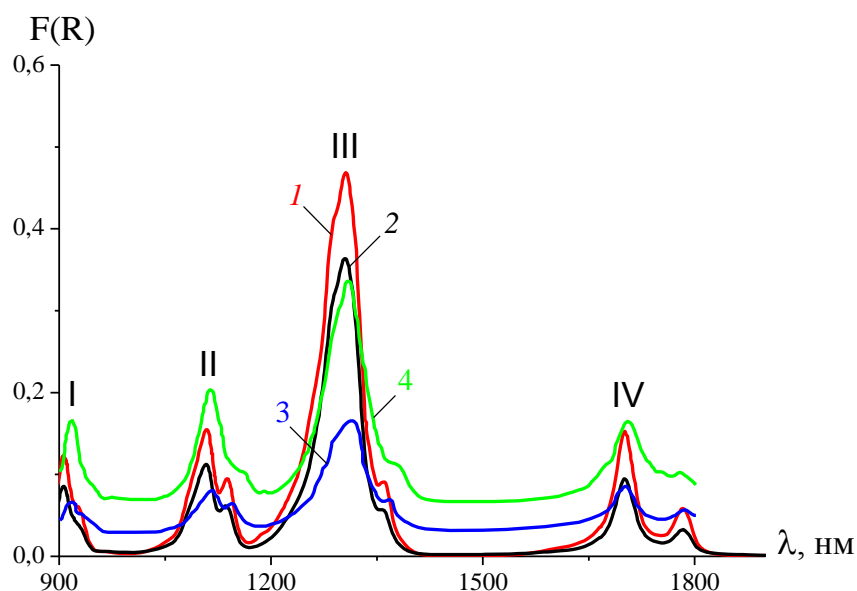


Рис. 5.2 – Спектри ДВ: 1 – $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, 2 – продукту реакції (5.1),
3 – $\text{ZnS}+5\%\text{Dy}_2\text{S}_3$, 4 – $\text{ZnS}+18,7\%\text{Dy}_2\text{S}_3$

Таблиця 5.2 – Характеристики спектрів дифузного відбиття окосульфіду Диспрозію, продукту реакції (5.1) і сумішей сульфіду Цинку з Dy_2S_3 у ближній ІЧ області

| $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ | | Продукт реакції 5.1 | | $\text{ZnS}+5\%\text{Dy}_2\text{S}_3$ | | $\text{ZnS}+18,7\%\text{Dy}_2\text{S}_3$ | | Електронний перехід |
|---------------------------------|-------|-----------------------------|-------|---------------------------------------|-------|--|-------|---|
| λ_{max} , нм | F(R) | λ_{max} , нм | F(R) | λ_{max} , нм | F(R) | λ_{max} , нм | F(R) | |
| 905 | 0,120 | 906 | 0,084 | 918 | 0,065 | 917 | 0,165 | ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ |
| 1109 | 0,154 | 1108 | 0,112 | 1116 | 0,079 | 1113 | 0,204 | ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}; {}^6\text{F}_{9/2}$ |
| 1306 | 0,467 | 1305 | 0,364 | 1314 | 0,166 | 1310 | 0,335 | ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}; {}^6\text{F}_{11/2}$ |
| 1701 | 0,151 | 1700 | 0,094 | 1702 | 0,084 | 1706 | 0,165 | ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ |

Спектр зразка $\text{ZnS}-18,7\%\text{Dy}_2\text{S}_3$ ближче за своїм виглядом до спектру сульфіду Диспрозію, так як в даному продукті реакції повинен бути його надлишок після взаємодії ZnO з Dy_2S_3 і перетворення останнього в окосульфід. Таким чином, по спектрах ДВ в ближній ІЧ області можна розрізнити оксид, сульфід та окосульфід Диспрозію. Характер спектра окосульфіду диспрозію, що утворюється в системі $\text{ZnS}-\text{Dy}_2\text{S}_3$, залежить від наявності оксигенвмісних домішок у вихідному зразку ZnS [115].

Як впливає зі спектрів дифузного відбиття ПУМ $\text{ZnS}(\text{China})-\text{Dy}_2\text{S}_3$ (рис. 5.3), зі збільшенням вмісту добавки інтенсивність смуг поглинання в різних діапазонах змінюється по-різному.

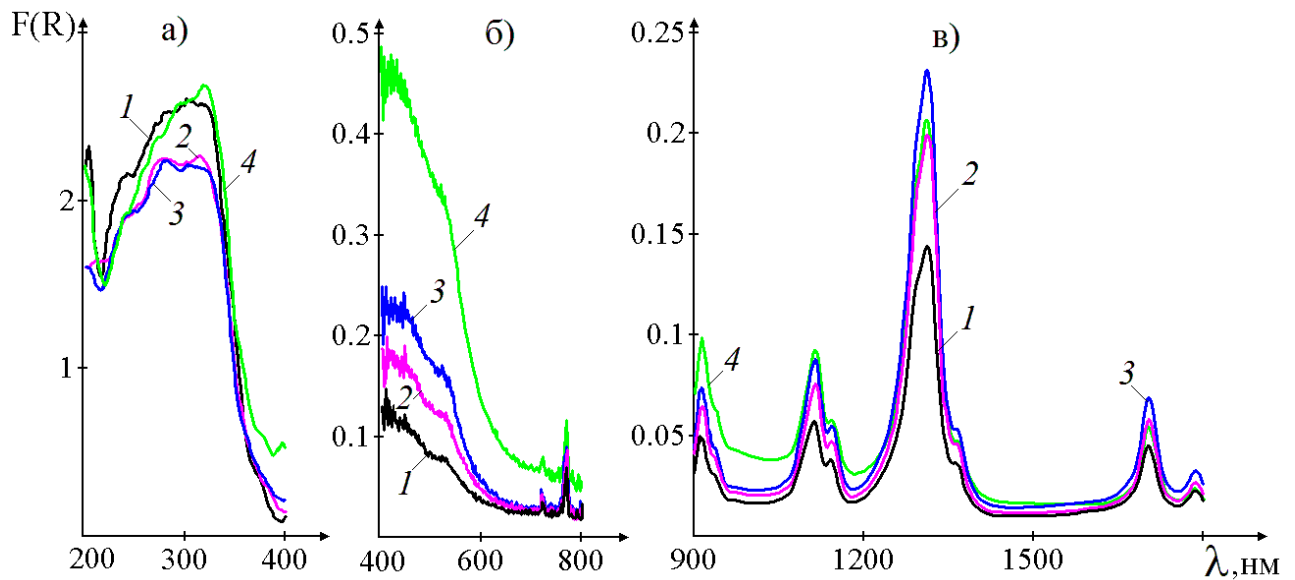


Рисунок 5.3 – Спектри дифузного відбиття зразків ПУМ ZnS-China з легуючою добавкою Dy_2S_3 в УФ (а), видимій (б) та ближній ІЧ (в) областях спектру: 1 – 5; 2 – 9; 3 – 11; 4 – 14 % мас. Dy_2S_3

Так, в УФ діапазоні характер смуги відбиття змінюється слабо, оскільки тут домінуючим є процес переносу заряду $S^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$, та через слабку зміну концентрації ZnS його інтенсивність залишається приблизно постійною. У видимому діапазоні спостерігається широка безструктурна смуга, поява якої, мабуть, обумовлена переносом заряду $S^{2-} \rightarrow Dy^{3+}$; її інтенсивність поступово зростає зі збільшенням вмісту добавки аж до 9-11% мас., а при подальшому збільшенні вмісту добавки спостерігається різкий стрибок інтенсивності.

Що стосується ближнього ІЧ діапазону спектра, в ньому спостерігається кілька смуг $4f-4f$ переходів, інтенсивність яких змінюється немонотонним чином.

Зміна характеру спектрів, особливо у видимому діапазоні, позначається на забарвленні зразків: так, якщо для зразків, які містять 5,0 та 7,0 % мас. Dy_2S_3 , вони мають сіре, зі слабким рожевим відтінком забарвлення, то, починаючи з 9,0 % мас. добавки, проявляється виразно бордове забарвлення зразків.

Можливо, це вказує на появу окремої фази Dy_2S_3 , вміст якої різко зростає при подальшому введенні добавки. Якщо вважати, що вміст легуючої

добавки Dy_2S_3 в 8% мас. (середнє арифметичне значення між 7,0 та 9,0 % мас.) є гранично високим для повного протікання обмінної реакції, то можливий вміст ZnO в зразку ZnS -China можна оцінити в 3,4% мас. Це значення дуже близьке до значення, розрахованого за результатами хімічного аналізу.

Також було досліджено вплив легуючих добавок Gd_2S_3 та Dy_2S_3 на зв'язування оксигенвмісних домішок в сульфіді Цинку, синтезованого методом СВС [154, 155]. Результати фазового аналізу композитів систем $ZnS-Ln_2S_3$ наведено в табл. 5.3.

Як видно з наведених в табл. 5.3 даних, фазовий склад та параметри решіток фаз 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), та, найголовніше, з'являється в значній (більше половини добавки) кількості нова фаза оксосульфідів складу Ln_2O_2S (при незначній кількості добавки остання повністю перетворюється в оксосульфід).

Таблиця 5.3 – Фазовий склад зразків та параметри решіток фаз в ПУМ на основі систем $ZnS-Ln_2S_3$

| Склад системи | Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток 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. $a = b = 3,8509$; $c = 6,6670$ |

В якості методу якісного та напівкількісного визначення оксиду Цинку в ZnS можна також запропонувати метод ІЧ спектроскопії пропускання. Для систем з різним вмістом легуючої добавки (Dy_2S_3) спостерігається значна зміна інтенсивності піків, особливо в області піка поглинання зв'язку $Zn-O$ ($414-415\text{cm}^{-1}$), що виражається в його помітному послабленні.

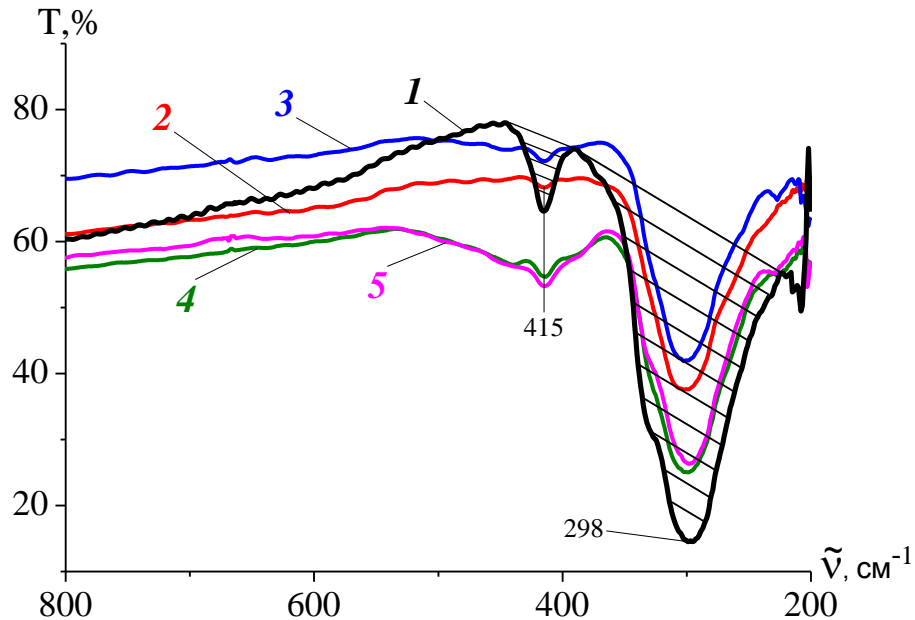


Рисунок 5.4 – ІЧ спектри пропускання зразків ZnS з добавками Dy_2S_3 :
1 – ZnS; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20 % мас. добавки

По мірі збільшення вмісту добавки з'являється і стає ширше й інтенсивніше, а також структурується нова смуга поглинання в діапазоні $540\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ і фіксується слабкий пік при $224\text{--}227\text{ cm}^{-1}$. В той же час пік оксидної домішки в ZnS при $414\text{--}415\text{ cm}^{-1}$ зникає неповністю, зберігаючись на рівні $\sim 1/5$ від початкової інтенсивності. Зазначена смуга, вочевидь, відповідає гратковим коливанням зв'язків Dy-O, а низькочастотний пік – коливанням зв'язків Dy-S в оксосульфіді диспрозію, що утворюється по реакції (5.1). «Сульфідна» складова смуги, вочевидь, потрапляє в основну смугу поглинання сульфиду Цинку і зливається з нею.

Якщо вважати, що вміст добавки Dy_2S_3 в 20% мас. є гранично високим для повного протікання обмінних реакцій, то можливий вміст ZnO в сульфіді Цинку (СВС) можна оцінити в 4,8% мас. або 5,7% мол. Наближена оцінка співвідношення інтегральних інтенсивностей (смугасті площі, рис. 5.4) піків в ІЧ спектрах, що відповідають коливанням зв'язків Zn-O ($\tilde{\nu} \approx 415\text{ cm}^{-1}$) і Zn-S ($\tilde{\nu} \approx 300\text{ cm}^{-1}$) дає значення 1:18,9, що відповідає вмісту 5,0% ZnO в суміші ZnS+ZnO.

Таким чином, застосування різноманітних спектральних методів (в поєднанні з візуальними спостереженнями) дозволяє провести оцінку вмісту оксидних домішок в халькогенідній матриці [156].

5.2 Схема синтеза ПУМ на основі ZnS, легованого LaSF

Було розроблено і випробувано матеріал на основі сульфїду Цинку, легованого сульфофторидом Лантану [157].

Наведемо послїдовнїсть стадїй отримання сульфїду Цинку, легованого сульфофторидом Лантану для отримання тонкоплівкових покриттїв (рис. 5.5).

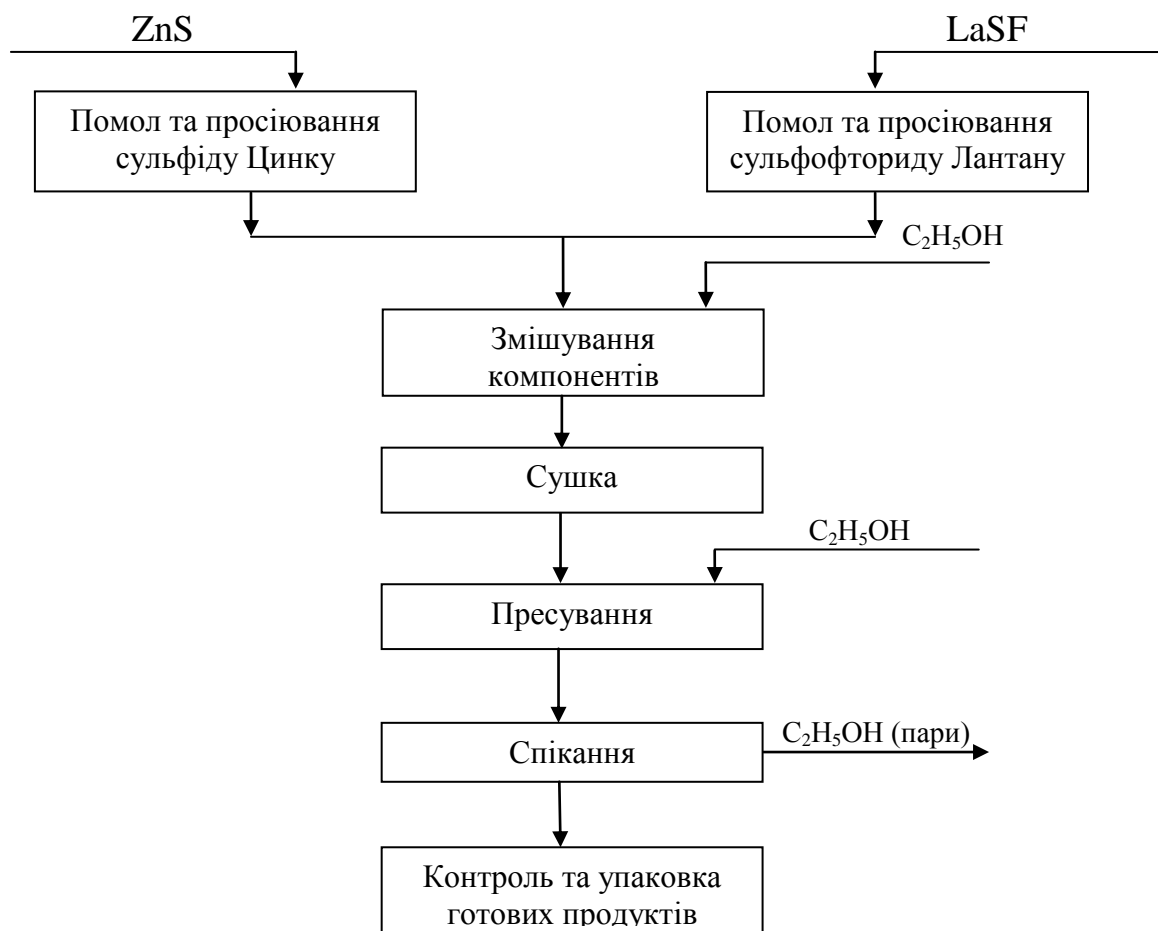


Рис. 5.5 – Принципова технологїчна схема виробництва ПУМ на основї ZnS-LaSF

Послїдовнїсть дїй по отриманню ПУМ ZnS-LaSF повинна складатися з ряду операцїй:

- попередньої очистки хімічними (або фізичними) методами вихідної сировини від лімітуючих домішок (в разі необхідності). Для сульфїду Цинку це отгонка надлишку від стехіометрії Сульфуру;
- отримання необхідного співвідношення композиційного матеріалу;
- формування однорідного матеріалу з порошкоподібних синтезованих речовин шляхом перетирання в ступці;
- отримання готового оптичного матеріалу шляхом пресування на гідравлічному пресі при 150-200 атм в таблетки діаметром 10-18 мм й висотою 5-10 мм;
- термічної обробки відформованого матеріалу в діапазоні температур 900-1100°C протягом 1-2 годин в атмосфері інертного газу;
- відбору проб для визначення оптичних та інших характеристик.

5.3 Композити на основі систем ZnS-Ln₂S₃ (LnSF)

Серію зразків композитів на основі зазначених систем готували з окремих сульфїдів і сульфофторидів (ZnS, Ln₂S₃, LnSF) методом гомогенного змішування, таблетування та високотемпературного спікання. Основною фазовою складовою продуктів синтезу є сфалеритна модифікація сульфїду Цинку ZnS-3C. Покриття наносили методом термічного випаровування на підкладки з оптичного скла К8 (Ø20 мм). Згідно з даними рентгенівського дослідження, більшість виготовлених покриттів містили кристалічну складову (ZnS). На цих же покриттях досліджували експлуатаційні характеристики (механічна міцність, хімічна стійкість), а також вивчали розсіювання і пропускання світла і визначали значення показника заломлення. Покриття практично складається з фази ZnS, фаз інших сульфїдів не виявлено через їх незначну кількість.

Покриття з деяких досліджених ПУМ (табл. 5.4) 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 й сульфофторидами лантанідів пояснюється перетворенням оксигенвмісних домішок в сульфід Цинку і нелеткі (за умовами нанесення покриттів) сполуки лантанідів ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, LnOF) в результаті обмінних реакцій.

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

Таблиця 5.4 – Оптичні та експлуатаційні властивості одержаних 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 терп. | 2,38 | 0,22 | 6000/0 |

*p/a – рентгеноаморфна компонента

0-група покриття допускає чистку батистою серветкою із застосуванням етилового спирту або спирто-ефірної суміші та витримує не менше 3000 обертів на приладі СМ-55.

1-група покриття допускає чистку батистою серветкою із застосуванням етилового спирту або спирто-ефірної суміші та витримує не менше 2000 обертів на приладі СМ-55.

3-група покриття допускає чистку батистою серветкою із застосуванням етилового спирту або спирто-ефірної суміші та витримує не менше 1000 обертів на приладі СМ-55.

Раніше повідомлялося, що отримане конденсацією на нагрітій підкладці покриття є повністю кристалічним та містить тільки фазу ZnS (сфалерит), а при конденсації на холодній підкладці утворюється покриття зі значною часткою аморфної складової, про що свідчить наявність широкого гало на дифрактограмі. Тому при нанесенні тонкоплівкових покриттів застосовували майже в усіх випадках нагріті підкладки.

Тонкоплівкові покриття, що мають рентгеноаморфний характер, як правило, виявляють більш низький коефіцієнт розсіювання. У той же час вони зазвичай мають меншу механічну міцність в порівнянні з кристалічними та, особливо, кристалоаморфними покриттями.

Висновки до розділу 5:

1. Описані основні вимоги до ПУМ, зокрема до сульфїду Цинку для резистивного випаровування при отриманні тонких плївок. Головною умовою отримання високоякісного продукту є відсутність домішок, які взаємодіють з матеріалами техніки для випаровування.

2. Для якісного виявлення оксигенвмісних домішок запропоновано метод добавок, який полягає в додаванні до вихідного ZnS забарвленого сульфїду лантанїду (Dy_2S_3 , Gd_2S_3) й по зміні кольорових характеристик (після відповідної термообробки) визначається наявність домішок. Електронні переходи Dy^{3+} з рівня ${}^6H_{15/2}$ в ближній ІЧ області спектра (900-1900 нм) на

СДВ найбільш чутливі до зміни фазового складу сполук Диспрозію (Dy_2S_3 - Dy_2O_2S - Dy_2O_3).

3. Запропоновано метод напівкількісної оцінки оксигенвмісних домішок, застосовуючи спектральні методи СДВ та ІЧ. На прикладах промислових зразків ZnS (ZnS-China і ZnS CBC) із застосуванням методу добавок і спектральних методів дослідження (РФА, СДВ, ІЧ спектроскопія) розрахований приблизний вміст оксигенвмісних домішок, який складає 5,0% ZnO для зразку, отриманого методом CBC та 3,4% для зразку ZnS-China.

4. Розроблено та запатентовано матеріал для інтерференційних покриттів на основі сульфиду Цинку, легованого сульфофторидом Лантану (10-15% мас.), що утворює покриття 0 групи за механічною міцністю (витримує при випробуванні 6000 обертів) та запропоновано технологічну схему отримання ПУМ на основі ZnS, легованого LaSF.

5. Оптимізовано склад композитів для вакуумного випаровування на основі сульфиду Цинку, легованого сульфідами Гадолінію і Диспрозію (вміст сульфиду лантаніду до 19% мас.). Методом резистивного випаровування отримано тонкі плівки на основі модифікованого сульфиду Цинку, які мають значно кращі оптико-механічні характеристики (0 група механічної міцності, низькі показники розсіювання і поглинання) у порівнянні з базовим матеріалом.

Висновки

В роботі запропоновано вирішення важливої науково-технічної задачі – покращення оптичних і експлуатаційних характеристик ПУМ на основі сульфїду Цинку модифїкацією сульфїдами й сульфофторидами деяких лантанїдїв. В результатї перебігу обмінної реакції відбувається зв'язування оксигенвмісних домішок в хїмічно 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 халькогенїдних ПУМ, який полягає у взаємодїї 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 обґрунтовано можливість перебігу реакцій подвійного обміну між оксидом Цинку та сульфїдами (сульфофторидами) лантанїдїв, 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 лантанїдїв. 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 лантанїдїв (La, Sm, Nd, Gd, Dy, Tm) як потенційних сульфїдуючих агентів для суміші ZnS(ZnO). Визначено термічні умови синтезу сульфофторидів методом термографїї. 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 сульфотригідів лантанідів, 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 оксосульфідів та оксофторидів лантанідів ($\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, 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 сульфідів та сульфотригідами лантанідів (La , Nd , Sm , Gd , Dy , Tm) з утворенням сульфідів Цинку і відповідного оксосульфідів або оксофторидів лантанідів.
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 сульфідів. При 1100°C і часі прожарювання 3-6 год. реакція обміну відбувається повністю.
7. Оптимізовано склад композитів для вакуумного випаровування на основі сульфідів Цинку, легованого сульфідів Гадолінію і Диспрозію (вміст сульфідів лантанідів до 19% мас.). Методом резистивного випаровування отримано тонкі плівки на основі модифікованого сульфідів 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 сульфідів Цинку, легованого сульфотригідом Лантану.

Список використаних джерел

1. Самсонов Г.В. Сульфиды / Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. – М. : «Металлургия», 1972. – 304 с.
2. Сенник Б.Н. Применение кристаллов в перспективных разработках гиперспектральных оптических систем / Б.Н. Сенник // Прикладная физика. – 2007. – № 3. – С. 134–141.
3. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 / А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш [та ін.] // Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2010. – Вип. 23. – С. 22–25.
4. Optical Materials Guide [Електронний ресурс] // Janos technology. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.janostech.com/knowledge-center/optical-materials-guide.html>.
5. McCloy J. Properties and processing of chemical vapor deposited zinc sulfide: dissertation for the degree of doctor of philosophy / J. McCloy. – Arizona, 2008. – 383 p.
6. Живописцев В.П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. – М. : Наука, 1975. – 200 с.
7. Жиров Н.Ф. Люминофоры (светящиеся твердые составы) / Н.Ф. Жиров; под. ред. акад. С.И. Вавилова и Б.Я. Свешникова. – М. : Гос. изд-во оборонной промышленности, 1940. – 486 с.
8. X-ray absorption spectroscopy of the cubic and hexagonal polytypes of zinc sulfide / В. Gilbert, В.Н. Frazer, Н. Zhang [et al.] // Physical review. – 2002. – В 66. – Р. 245205-1–245205-6.
9. Engel G.E. Total energy calculations on zinc sulphide polytypes / G.E. Engel, R.J. Needs // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – Vol. 2, № 2. – Р. 367–376.
10. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. – М. : Наука, 1987. – 200 с.

11. Самсонов Г.В. О классификации халькогенидов / Г.В. Самсонов // Сб. Халькогениды (Свойства, методы получения и применение). – Киев : Наукова думка, 1967. – С. 3–17.
12. Liang A. Xue. Effect of hot-pressing temperature on the optical transmission of zinc sulfide / Liang A. Xue, Rishi Raj // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 58, № 5. – P. 441–443.
13. Debenham M. Refractive indices of zinc sulfide in the 0,405-13- μm wavelength range / M. Debenham // Appl. Opt. – 1984. – № 23. – P. 2238–2239.
14. Физика соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ / Л.А. Бовина [и др.]; под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. – М. : Наука, 1986. – 319 с.
15. Иконникова Л.Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств сульфида цинка с оптическими характеристиками изделий на их основе: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Иконникова Любовь Федоровна. – Томск, 2002. – 154 с.
16. Таусон В.Л. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка / В.Л. Таусон, Л.В. Чернышев. – Новосибирск : Наука, 1981. – 191 с.
17. Пат. 2020313 США. Preparation of zinc sulphide / Leon S. Holstein, George F.A. Stutz; заявитель и патентообладатель New Jersey Zinc Co. - № US2020313A ; заявл. 19.05.35 ; опубл. 12.11.35.
18. Марковский Л.Я. Люминофоры / Л.Я. Марковский, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. – М. ; Л. : Химия, 1966. – 232 с.
19. Неорганические люминофоры / [Казанкин О.Ф., Марковский Л.Я., Миронов И.А. и др.]. – Л. : «Химия», 1975. – 192 с.
20. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А.М. Гурвич. – М. : Высшая школа, 1982. – 376 с.
21. Гурвич А.М. Развитие представлений о химической природе центров свечения цинк-сульфидных люминофоров / А.М. Гурвич // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, № 8. – С. 1495–1526.

- 22.Дмитриев В.С. Влияние промывки на качество сульфида цинка / В.С. Дмитриев, Н.З. Сафин // Сб. науч. тр. ВНИИ Люминофоров. – Ставрополь, 1978. – Вып. 17. – С. 38–43.
- 23.Сафин Н.З. Влияние остаточной кислоты на состав сульфида цинка / Н.З. Сафин, Т.А. Яковлева // Сб. науч. тр. ВНИИ Люминофоров. – Ставрополь, 1977. – Вып. 16. – С. 74–78.
- 24.Сафин Н.З. Влияние давления сероводорода на качество сульфида цинка / Н.З. Сафин // Сб. науч. тр. ВНИИ Люминофоров. – Ставрополь, 1977. – Вып. 16. – С. 109–110.
- 25.Сафин Н.З. Контроль количества сероводорода при производстве сульфида цинка / Н.З. Сафин, В.С. Дмитриев, Т.А. Яковлева // Сб. науч. тр. ВНИИ Люминофоров. – Ставрополь, 1977. – Вып. 16. – С. 111–113.
- 26.Сафин Н.З. Изменение состава макропримесей в пасте сульфида цинка при хранении и сушке / Н.З. Сафин, В.С. Дмитриев // Сб. науч. тр. ВНИИ Люминофоров. – Ставрополь, 1978. – Вып. 17. – С. 44–48.
- 27.Кронгауз В.Г., Бляхман Э.А., Вескер Л.И. и др. Связь оптимальных условий синтеза ZnS – радиолюминофоров с некоторыми параметрами сульфида цинка. Сб. науч. тр. ВНИИ Люминофоров. – Ставрополь, 1985. – Вып. 28. – С. 53-57.
- 28.Крамарева Т. В. К вопросу о тиомочевинном методе получения сульфидов / Т. В. Крамарева, Л. А. Косарева, В. М. Шульман // Сб. Халькогениды (Свойства, методы получения и применение). – Киев : Наукова думка, 1967. – С. 86–93.
- 29.Тимченко В.П. Кинетика и механизм сульфидирования соединений d-элементов в низкотемпературных расплавах на основе тиомочевины: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 / Тимченко Вячеслав Петрович. – Ставрополь, 2001. – 139 с.
- 30.Получение и модифицирование цистеином наноразмерных частиц сульфидов меди и цинка / М.П. Жиленко, К.В. Лупандина, Г.В. Эрлих,

- Г.В. Лисичкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2010. – № 7. – С.1277–1281.
- 31.Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т.4. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. – М. : Мир, 1985. – С. 1119.
- 32.Пат. EP 0935012 A2. Process for producing zinc sulfide / Jitendra Singh Goela, Zlatko Salihbegovic; заявитель и патентообладатель CVD Incorporated. – Заявл. 2.02.1999 ; опубл. 11.08.1999.
- 33.Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А.Г. Мержанов; под ред. Акад. Я.М. Колотыркина // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. – М. : «Химия», 1983. – С. 6–44.
- 34.Мержанов А.Г. Явление волновой локализации автотормозящих твердофазных реакций / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. // Открытие СССР, диплом № 287, Приоритет от 05.05.67, Бюлл. изобр. – 1984. – № 32. – С. 141-142.
- 35.Козицький С.В. Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу / С.В. Козицький, В.П. Писарський, Д.Д. Поліщук // ФХТТ. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 749–753.
- 36.Кинетика высокотемпературного реагирования смесевых газифицирующихся систем на примере шихты Zn-S / А.Н. Золотко, А.Н. Захария, В.Н. Максименюк [и др.] // Физика аэродисперсных систем. – 1989. – Вып. 32. – С. 65–69.
- 37.Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения / С.В. Козицкий, В.П. Писарский, Д.Д. Полищук [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 12. – С. 2472–2476.
- 38.Молодецкая И.Э. Особенности структурообразования сульфида цинка в случае самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

- / И.Э. Молодецкая, С.В. Козицкий, Д.Д. Полищук // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 1142–1146.
- 39.Козицкий С. В. Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. В. Козицкий, В. П. Писарский, О.О. Уланова // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34, № 1. – С. 39–44.
- 40.Хальколантанаты редких элементов / [Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П.]. – М. : Наука, 1989. – 287 с.
- 41.Пат. 6111689 США. Optical component, zinc sulfide sintered compact, and fabricating method thereof / Shibata; заявитель и патентообладатель Sumitomo Electric Industries. – Заявл. 12.04.1999 ; опубл. 29.08.2000.
- 42.Процессы изостатического прессования / Под ред. Джеймса П. Дж.: [пер. с англ. / под ред. Папирова И.И. и Пахомова Я.Д.] – М.: Металлургия, 1990. – 192 с.
- 43.Ritter E. Optical film materials and their applications / E. Ritter // Applied Optics. – 1976. – Vol. 15, issue 10. – P. 2318–2327.
- 44.Gupta C.L. Optical working of infrared materials / C.L. Gupta, R.C. Tyagi // Applied Optics. – 1970. – Vol. 9, issue 3. – P. 675–679.
- 45.Longwave infrared absorption properties of ZnS and ZnSe / D.W. Blodgett, M.E. Thomas, D.V. Hahn, S.G. Kaplan // Proc. SPIE. – 2003. – № 5078. – P. 137–147.
- 46.Оптические пленкообразующие материалы для инфракрасной области спектра / Е.Н. Котликов, Ю.А. Кузнецов, Н.П. Лавровская [и др.] // Научное приборостроение. – 2008. – Т. 18, № 3. – С. 32–37.
- 47.Справочник технолога-оптика: Справочник / И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах [и др.]; под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова. – Л. : Машиностроение, Ленингр. отделение, 1983. – 414 с.
- 48.Кузьмина И.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства / И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. – М. : Наука, 1984. – 169 с.

- 49.Справочник технолога-оптика: Справочник / М.А. Окатов, Э.А. Антонов [и др.]; под общ. ред. М.А. Окатова. – СПб. : Политехника, 2004. – 679 с.
- 50.Определение содержаний химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge / В.П. Антонович, И.В. Стоянова, Л.И. Винарова [и др.] // Журн. аналитической химии. – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 764–767.
- 51.Алиев К.А. Система ZnS-Gd₂S₃ / К.А. Алиев // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 11. – С. 1902–1903.
- 52.Алиев О.М. Система ZnS-Nd₂S₃ / О.М. Алиев, К.А. Алиев, С.М. Гаджиев // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 2792–2794.
- 53.Алиев О.М. Система ZnS-Dy₂S₃ / О.М. Алиев, К.А. Алиев, С.М. Гаджиев // Журн. неорганической химии. – 1992. – Т. 37, № 12. – С. 3194–3197.
- 54.Алиев О.М. Взаимодействие в системах ZnS-Sm₂S₃ и Zn-Sm₂S₃ / О.М. Алиев, К.А. Алиев, С.М. Гаджиев // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 10. – С. 2628–2630.
- 55.Исследование содержания кислорода в пленках сульфида цинка методом резерфордского обратного рассеяния / А.Б. Крамченков, Д.И. Курбатов, М.И. Захарец, А.С. Опанасюк // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 45–47.
- 56.Пат. EP 0678760 A1. Low cost infrared windows and method for making same / Harris N.H., Dougherty T.K. – Заявл. 24.04.1995 ; опубл. 25.10.1995.
- 57.Phase diagram studies of ZnS systems / J.M. Zhang; W.W. Chen; B. Dunn; A. J. Ardell // Ceramics and inorganic crystals for optics, electro-optics, and nonlinear conversion. – 1989. – Vol. 0968. – P. 35–40.

58. Effect of additives on the hot pressing of zinc sulfide / K. Uematsu, K. Sawada, Z. Kato [et al.] // *J. of Mat. Sci. Lett.* – 1988. – V. 7, № 5. – P. 473–474.
59. Liang A.Xue. Grain growth in superplastically deformed zinc sulfide/Diamond Composites / Liang A.Xue, Rishi Raj // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 74, № 7. – P. 1729–1731.
60. Влияние термообработки и легирования сульфида цинка на оптические и механические свойства / Е.П. Смирная, Е.Т. Безрук, Е.Е. Юшкевич [и др.] // *Сб. тез. докл. VII Всесоюз. совещ. «Кристаллические оптические материалы».* – Л., 1989. – С. 87–88.
61. Kumta P.N. Rare-earth chalcogenides – an emerging class of optical materials / P.N. Kumta, S.H. Risbud // *Journal of Materials Science.* – 1994. – Vol. 29, Issue 5. – P. 1135–1158.
62. Лашкарев Г. В. Физические свойства и химическая связь в халькогенидах редкоземельных металлов / Г.В. Лашкарев, Ю.Б. Падерно // *Сб. Халькогениды (Свойства, методы получения и применение).* – Киев : Наукова думка, 1967. – С. 167–181.
63. Knight D. S. Raman spectroscopic study of the rare earth sesquisulfides / D.S. Knight, W.B. White // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* – 1990. – Vol. 46, Issue 3. – P. 381–387.
64. Марченко В.И. Кристаллические и физические особенности сульфидов редкоземельных металлов с решетками типа NaCl и Th₃P₄ / В.И. Марченко // *Сб. Халькогениды (Свойства, методы получения и применение).* – Киев : Наукова думка, 1967. – С. 146–154.
65. Flahaut J. Sulfides, selenides and tellurides / Jean Flahaut // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. – 1979. – Vol. 4, chapter 31. – P. 3–88.
66. Гризик А. А. О нарушении стехиометрии полупроцентных сульфидов редкоземельных элементов / А. А. Гризик, Г. П. Бородуленко // *Журн. неорганической химии.* – 1977. – Т. 22, № 2. – С. 542–547.

67. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / [Голубков А.В., Гончарова Е.В., В.П. Жузе и др.]; под ред. В.П. Жузе. – Л. : Наука, Ленинградское отделение, 1973. – 304 с.
68. Eliseev A.A. Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements / A.A. Eliseev, G.M. Kuzmichyeva // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring. – 1990. – Vol. 13, chapter 89. – P. 191–282.
69. Yim W.M. Preparation and properties of II–Ln₂S₄ ternary sulfides / W.M. Yim, A.K. Fan, E.J. Stofko // J. Electrochem. Soc. – 1973. – Vol. 120, № 3. – P. 441–446.
70. Алиев К. А. Синтез и исследование физико-химических свойств серолантанатов цинка : автореф. дис. на соискание науч. ст. канд. хим. наук: 02.00.01/ Алиев Казым Азиз Оглы. – Баку, 1996. – 21 с.
71. Tomashik V. Ternary Alloys Based on II-VI Semiconductor Compounds / V. Tomashik, P. Feychuk, L. Shcherbak. – Chernivtsi : Books - XXI, 2010. – 440 p.
72. Influence of Ln₂S₃ (Ln – Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties of zinc sulphide / V.F. Zinchenko, N.O. Chivireva, G.I. Kocherba [et al.] // Chem. Met. Alloys. – 2010. – 3 (3–4). – P. 75–82.
73. Чаус И.С. Реакционная способность сульфидов / И.С. Чаус, И.А. Шека // Успехи химии. – 1969. – Т. 38, № 5. – С. 797–821.
74. Haibin Y. Synthesis of rare earth sulfides and their UV-vis absorption spectra / Yuan Haibin, Zhang Jianhui, YU Ruijin, SU Qiang // Journal of rare earths. – 2009. – Vol. 27, № 2. – P. 308–311.
75. Forster M. Optical absorption edge in rare earth sesquisulfides / Cheryl M. Forster, William B. White // Materials Research Bulletin. – 2006. – № 41. – P. 448–454.
76. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами / Г.В. Самсонов. – М. : «Металлургия», 1964. – 244 с.

- 77.Schleid T. Über Fluoridsulfide (MFS) der Lanthanide (M = La-Nd, Sm, Gd-Lu) im A-Typ mit PbFCl-Struktur / T. Schleid // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2001. – Vol. 627 (12). – P. 2693–2699.
- 78.Schleid T. Drei Formen von Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden: A-LaFS, B-YFS und C-LuFS / T. Schleid // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1999. – Vol. 625 (10). – P. 1700–1706.
- 79.Demorgues A. Rare earth fluorosulfides LnSF and Ln₂AF₄S₂ as new colour pigments / A. Demorgues, A. Tressaud, H. Laronze // Journal of alloys and compounds. – 2001. – Vol. 323-324. – P. 223–230.
- 80.Ардашникова Е.И. Система DyF₃-Dy₂S₃-Bi₂S₃ / Е.И. Ардашникова, М.П. Борзенкова, А.В. Новоселова // Журн. неорганической химии. – 1985. – Т. 34, вып. 5. – С. 1303–1309.
- 81.Верховец М.Н. Исследование диаграмм плавкости систем La₂S₃-La₂O₃, La₂S₃-LaF₃, La₂O₃-LaF₃: автореф. дисс. на соискание уч. степени к.х.н. / М.Н. Верховец. – Новосибирск, 1973. – 19 с.
- 82.Михалкина О.Г. Получение порошков соединений LnSF (Ln=La–Gd) из микро- и наноразмерной шихты состава 1Ln₂S₃:1LnF₃ / О.Г. Михалкина, О.В. Андреев, С.Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного универ-та. – 2012. – № 5. – С. 12–18.
- 83.Schleid T. Yb₃F₄S₂: Ein gemischtvalentes Ytterbiumfluondsulfid gemaß YbF₂·2 YbFS / T. Schleid // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 2000. – Vol. 626 (12). – P. 2429–2431.
- 84.Условия образования и кристаллическая структура сульфотрифторидов Ln₃S₂F₄ (Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) в продуктах синтеза ПОМ LnSF / Н.М. Билявина, В.Ф. Зинченко, Н.П. Ефрюшина [и др.] // ФХТТ. – 2002. – Т. 3, № 4. – С.625–632.
- 85.Ионова Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1990. – 240 с.

- 86.Берг Л.Р. Введение в термографию / Берг Л.Р. – М. : Издательство АН СССР, 1961. – 368 с.
- 87.Марфунин А.С. Введение в физику минералов / Марфунин А.С. – М. : Недра, 1974. – 324 с.
- 88.Савченко В.Ф. Спектры диффузного отражения в исследовании твердофазных реакций. – В кн.: Гетерогенные химические реакции и реакционные способности / Савченко В.Ф. – Минск : Наука и техника, 1975. – С. 150–169.
- 89.Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
- 90.Бусев А.И. Аналитическая химия серы / А.И. Бусев, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
- 91.Определение химических форм компонентов в сульфотридах лантанидов и продуктах их взаимодействия с оксидом цинка / Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова, И.Р. Магунов [и др.] // Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 120–124.
- 92.Анализ бора и его неорганических соединений / [Васильева М.Г., Лалыкина В.М., Махарашвили Н.А. и др.]. – М. : Атомиздат, 1965. – С. 179.
- 93.Назаренко В.А. Оптимальные условия алкалиметрического определения борной кислоты в виде комплексов с полиоксисоединениями / В.А. Назаренко, Л.Д. Ермак // Завод. лаборатория. – 1968. – Т. 34, № 3. – С. 257.
- 94.Прецизионность ионометрического определения фторид-ионов и рН / В.П. Антонович, Е.В. Дианкина, А.М. Гольдштейн [и др.] // Вісник Уж. НУ. Серія Хімія. – 2003. – Вип. 9. – С. 98–101.
- 95.Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М. : Наука, 1966. – 382 с.
- 96.Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т.1. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. – М. : Мир, 1985. – С. 281.

- 97.Бацанова Л.Р. Фториды редкоземельных элементов / Л.Р. Бацанова // Журн. Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 6. – С. 945–979.
- 98.Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / [Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др.]. – М. : Наука, 1984. – 235 с.
- 99.Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. – М. : Атомиздат, 1975. – 400 с.
- 100.Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий / В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова, В.Э. Чигринов, О.С. Мазур [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2014. – Т. 19, вып. 1(49). – С. 22–31.
- 101.Lester W. Strock Synthetic zinc sulfide polytype crystals / Lester W. Strock, Vincent A. Brophy // American Mineralogist. – 1955. – Vol. 40. – P. 94–106.
102. Villars P. Handbook of inorganic substances / P.Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii. – Germany : Walter De Gruyter, 2015. – P. 165.
- 103.Мазур О.С. Получение и свойства некоторых сульфотригидов лантанидов / О.С. Мазур // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тези конф. – Харків, 11-13 травня 2016. – С. 48.
- 104.Особливості взаємодії ZnO з сульфотригидами лантанідів / В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, І.В. Стоянова, О.С. Мазур, О.В. Стамікосто, І.П. Ковалевська // Фіз. хім. твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 676–683.
- 105.Супоницкий Ю.Л. Оксосульфиды редкоземельных элементов / Ю.Л. Супоницкий, Г.М. Кузьмичева, А.А. Елисеев // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, вып. 3. – С. 367–384.

106. Suponitsky Yu. L. Thermodynamics of the formation of oxosulfides of rare-earth elements / Yu. L. Suponitsky, V. I. Laptev // Russian Chemical Bulletin. – 1997. – Vol. 46, № 2. – P. 279–283.
107. Зинченко В.Ф. Фторидные материалы для интерференционной оптики. Сложнофторидные системы РЗЭ и некоторых s-, p-, d-металлов / Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Ерёмин О.Г. – Saarbrücken, Germany : Palmarium Academic Publishing, 2013. – 116 с.
108. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи ; пер. с англ. ; под ред. Степина Б. Д., Лидина Р.А. – М. : Химия, 1987. – 696 с.
109. Портной К.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К.И. Портной, Н.И. Тимофеева. Справоч. изд. – М. : Metallurgia, 1986. – 480 с.
110. Синтезы соединений редкоземельных элементов / [Батырева В.А., Козик Б.В., Серебренников В.В., Якунина Г.М.]. – Томск : Изд-во Томск. ун-та, Ч.1, 1983. – 143 с.
111. Андреев П.О. Получение соединений $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) в потоке водорода, сероводорода / П.О. Андреев, Е.И. Сальникова, И.М. Ковенский // Журн. неорганич. материалы. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1102–1107.
112. Сотников А.В. Кинетика сульфидирования оксида лантана в парах роданида аммония / А.В. Сотников, В.В. Баковец // Журн. неорганич. материалы. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1309–1313.
113. Сотников А.В. Сульфидирование оксида лантана парами роданида аммония / А.В. Сотников, В.В. Баковец, В.В. Соколов, И.Ю. Филатова // Журн. неорганич. материалы. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1108–1113.
114. Андреев П.О. Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$) / П.О. Андреев, П.П. Федоров // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 6. – С. 819–822.

115. Выбор параметров спектров диффузного отражения для идентификации кислородсодержащих примесей и степени взаимодействия в системах $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$ / 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.
116. Schleid T. Zwei Formen von Dy_2OS_2 / T. Schleid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1991. – V. 602, issue 1. – P. 39–47.
117. Исследование взаимодействия в системе $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$ / В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, О.С. Мазур [и др.] // *Журн. неорганической химии*. – 2013. – Т. 58, № 9. – С. 1154–1158.
118. Зинченко В.Ф. Область оптической прозрачности сесквисульфидов РЗЭ в дальнем ИК-диапазоне спектра / В.Ф. Зинченко, В.Э. Чигринов, И.Р. Магунов // *Укр. хим. журн.* – 2013. – Т. 79, № 12. – С. 86–89.
119. Westrum E.F. Thermophysical properties of the lanthanide sesquisulfides. I. Schottky functions and magnetic and electronic properties of $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$, and $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ / E.F. Westrum, R. Burriel, J.B. Grube // *J. Chem. Phys.* – 1989. – 91, № 8. – P. 4838–4848.
120. Юрченко Э.Н. Колебательные спектры неорганических соединений / Э.Н. Юрченко, Г.Н. Кустова, С.С. Бацанов. – Новосибирск : Наука, 1981. – 143 с.
121. Свиридов Д.Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. – М. : «Наука», 1976. – 266 с.
122. K. Binnemans. On the color of the trivalent lanthanide ions / K. Binnemans, C.Görrler-Warland // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – P. 163–174.
123. Спектроскопия Sm^{3+} и Pr^{3+} в оксисульфидах и роль анионов O^{2-} и S^{2-} в кристаллических полях ионов редких земель / [Т. В. Бабкина, М. М.

- Гайдук, В. Ф. Золин и др.] // В сб. «Спектроскопия кристаллов». – М. : «Наука», 1975. – С. 292–294.
124. Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals / G.H. Dieke. – New York : Interscience, 1968. – 414 p.
125. Morrison C.A. Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals / C.A. Morrison, R.P. Leavitt // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring. – 1982. – Vol. 5, chapter 46. – P. 461–692.
126. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1 / А. Абрагам, Б. Блини. – М. : «Мир», 1972. – С. 372–378.
127. Popov A.J. Preparation and properties of the rare earth fluorides and oxyfluorides / A.J. Popov, G.E. Knudson // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76, № 15. – P. 3921–3922.
128. О фторкарбонатах иттрия, диспрозия и эрбия / И.А. Плескова, И.В. Шахно, В.Е. Плющев, М.Н. Сотникова // Изв. АН СССР, сер. «Неорган. Материалы». – 1971. – Т. 7, № 7. – С. 798–802.
129. Бенделиани Н.А. Исследование фазовых превращений в некоторых оксифторидных и оксигидроксидных двойных системах при высоком давлении : автореф. дисс. на соискание уч. ст. докт. хим. наук.: спец. 02.00.01 / Н.А. Бенделиани. – Троицк, 1981. – 340 с.
130. Поляченко О.Г. Термодинамическое рассмотрение процессов получения фторидных кристаллов / О.Г. Поляченко // Изв. АН СССР, сер. «Неорган. материалы». – 1966. – Т. 2, № 6. – С.958–965.
131. Справочник химика : Справочник / редкол. : Б.П. Никольский [и др.]. – 3-е изд., испр. – Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
132. Фаликман В.Р. О кубическом оксофториде гадолиния / В.Р. Фаликман, Ф.М. Спиридонов // Вестник МГУ. Химия. – 1976. – Т. 17, № 3. – С. 346–349.

133. Обнаружение парных образований фтора в тригональном YOF методом ЯМР / Ю.Н. Москвич, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев // Журн. Кристаллография. – 1978. – Т. 23, № 2. – С. 416–418.
134. Work D.E. The vaporization thermodynamics of samarium oxide fluoride / D.E. Work, H.A. Eick // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74, № 16. – P. 3130–3134.
135. Смагина Е.И. Масс-спектрометрическое исследование механизма разложения оксифторида лантана / Е.И. Смагина, В.С. Куцев // Журн. физической химии. – 1971. – Т. 45, № 1. – С. 46–48.
136. Schinn D.B. Phase analyses of lanthanide oxide fluorides / D.B. Schinn, H.A. Eick // Inorg. Chem. – 1969. – V. 8, № 2. – P. 232–235.
137. Klemm W. Lanthanum oxyfluoride / W. Klemm, H.A. Klein // Z. anorg. allg. Chem. – 1941. – V. 248. – P. 167–171.
138. Finkelburg W. Cerium oxyfluoride and its lattice structure / W. Finkelburg, A. Stein // J. Chem. Phys. – 1950. – V. 18. – P. 1296–1299.
139. Mazza L. Crystalline structure and reflection spectrum of oxyfluorides of praseodimium, neodimium and samarium / L. Mazza, A. Jandelli // Atti. acad. liq. sci. e lettere. – 1951. – № 7. – P. 44–52.
140. Подберезская Н.В. Получение и кристаллохимическое изучение оксофторидов гольмия, эрбия и иттербия / Н.В. Подберезская, Л.Р. Бацанова, Л.С. Егорова // Журн. структур. химии. – 1965. – Т. 6. – С. 850–853.
141. Бацанова Л.Р. Об оксофторидах редкоземельных элементов / Л.Р. Бацанова, Г.Н. Кустова // Журн. неорганической химии. – 1964. – Т. 9, № 2. – С. 330–334.
142. Niihara K. The Crystal Structure and Nonstoichiometry of Rare Earth Oxyfluoride / K. Niihara, S. Yajima // Bull. Chem. Soc. of Japan. – 1971. – V. 44, № 3. – P. 643–648.

143. Niihara K. Studies of rare earth oxyfluorides in the high temperature region / K. Niihara, S. Yajima // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1972. – V. 45, № 1. – P. 20–23.
144. Физико-химическое исследование фторидов РЗЭ иттриевой подгруппы : тезисы докладов IV Всесоюзн. симпоз. по химии неорган. фторидов / [Б.В.Стрижков, Ф.Р. Хашимов, В.Г. Красов, А.Д. Хромов, М.Н. Сотникова]. – М. : Наука, 1975. – С. 132–133.
145. Бацанов С.С. Электронные спектры фторидов, оксифторидов и окислов редкоземельных металлов / С.С. Бацанов, С.С. Дербенева, Л.Р. Бацанова // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1969. – Т. 10, вып. 2. – С. 332–336.
146. 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.
147. Бацанов С.С. Синтез, рентгено- и спектрографическое исследование сульфотригидов редкоземельных металлов / С.С. Бацанов, В.С. Филаткина, Г.Н. Кустова // *Журн. неорганич. материалы.* – 1981. – Т.17, № 10. – С. 1190–1195.
148. Уклеина И.Ю. Оксофториды иттрия и РЗЭ: синтез, люминесценция и оптика: дис. канд. хим. наук : 02.00.21 / Уклеина Ирина Юрьевна. – Ставрополь, 2005. – 158с.
149. Les sulfures et oxysulfures de gadolinium, dysprosium et erbium / J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers [et al.] // *Comptes Rendus.* – 1957. – № 245. – P. 2291–2293.
150. Besancon P. Teneur en oxygene et formule exacte d'une famille de composés habituellement appelés «variété β » ou «phase complexe» des sulfures de terres rares / P. Besancon // *J. of Solid State Chemistry.* – 1973. – V. 7. – P. 232–240.

151. Синтез та оптичні властивості сульфотригідів РЗМ / В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, В.П. Антонович [та ін.] // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66, № 3. – С. 16–18.
152. Вплив умов синтезу та термообробки на оптичні властивості сульфотригідів лантанідів / В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрьомін, Н.П. Єфрюшина [та ін.] // Укр. хім. журн. – 2004. – Т. 70, № 3. – С. 30–34.
153. Идентификация и количественное определение некоторых неорганических соединений лантанидов спектроскопией диффузного отражения / В.П. Антонович, И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева [и др.] // Журн. аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 3. – С. 263–269.
154. Розробка і властивості халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики, що функціонує у екстремальних умовах / В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, В.П. Антонович, О.В. Мозгова, Г.І. Кочерба, О.С. Мазур // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – № 1(5). – С. 89–98.
155. 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.
156. Mazur O.S. Identification and elimination of oxygen-containing impurities in film-forming material ZnS / O.S. Mazur, V.E. Chygrynov // XVII Конференція молодих учених и студентів-хіміків Южного регіона України с міжнародним участієм. Посвящена 150-летию со дня основания ОНУ ім. И. И. Мечникова: тез. докл. – Одесса, 28 апреля – 01 мая 2015 г. – С. 38.
157. Пат. 101673 (51) Україна, МПК $G02B$ 5/28. Матеріал для інтерференційних покриттів (варіанти) / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Тімухін Є.В., Мозгова О.В., Горштейн Б.А., Мазур О.С.; заявник і патентовласник Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН

України. – № а2011 01564; заявл. 11.02.2011; опубл. 25.04.2013, Бюл.
№8. – 4с.