

УДК 546.123.2:548.55

*В.Ф. Зінченко^а, І.Р. Магунов^а, О.В. Мозкова^б, Б.А. Горштейн^б***ПРОБЛЕМА ОКСИДНИХ ДОМІШОК У СУЛЬФІДІ ЦИНКУ –
МАТЕРІАЛІ ДЛЯ ІНФРАЧЕРВОНОЇ ОПТИКИ (ОГЛЯД)**^а Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса, Україна^б Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», м. Київ, Україна

Розглянуто основні фізико-хімічні властивості сульфїду цинку (ZnS) і особливості його застосування в оптиці, оптоелектроніці та напівпровідниковій техніці та основні методи синтезу (синтез у розчині, самопоширюваний високотемпературний синтез, хімічне осадження з парової фази). Показано шкідливий вплив домішки ZnO на оптичні та експлуатаційні властивості сульфїду цинку як вихідного матеріалу для оптичної кераміки, так і у тонкоплівковому покритті. Розглянуто можливі шляхи потрапляння оксиду цинку до базового матеріалу при синтезі, зберіганні на повітрі або наступному термообробленні. Встановлено можливість виявлення та оцінювання вмісту оксидних домішок ZnO у ZnS методами речовинного хімічного аналізу. Уперше запропоновано і реалізовано підходи, спрямовані на послаблення шкідливого ефекту оксидних домішок шляхом їх зв'язування за допомогою добавок сульфїдів і сульфотриоксидів лантанідів з наступним утворенням оксосульфїдів лантанідів за обмінними реакціями. Як більш перспективним розглядається застосування добавки оксиду бору (B₂O₃) з утворенням складних сполук зі значно нижчою порівняно з ZnO хімічною активністю і леткістю. Більш трудомістким, але привабливішим для споживачів сульфїду цинку саме як матеріалу для інтерференційної оптики розглядається розроблений авторами спосіб цілковитого видалення домішки ZnO шляхом термічного оброблення матеріалу із сульфуруючим агентом, Sb₂S₃, надлишок якого видаляється термообробленням у вакуумі.

Ключові слова: сульфїд цинку, домішка оксиду цинку, речовинний аналіз, зв'язування (видалення) домішки, покриття.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-22-28

Вступ

Сульфїд цинку, ZnS є одним з найуживаніших сульфїдів металів: його застосовують як основу люмінофорів, матеріал для одержання фарб (літопон) і, нарешті, як матеріал для інфрачервоної оптики (матеріал підкладки або ж у тонкоплівковому покритті). Саме на останньому напрямі буде зосереджено увагу у даній роботі [1,2].

Спочатку зупинимося на основних фізико-хімічних властивостях сульфїду цинку. Сполука існує у двох кристалічних модифікаціях – низькотемпературній, кубічній (сфалерит) та високотемпературній, гексагональній (вюртцит). Крім того, відомо також про існування різних

політипів, проміжних між кубічною та гексагональною структурами. За даними [3], температура поліморфного перетворення становить 1020°C, автори довідника [4] дають і інше, вище значення (1175°C). Параметри комірки сфалериту, за даними [3], становлять $a=5,4109 \text{ \AA}$, вюртциту $a=3,820 \text{ \AA}$; $c=6,260 \text{ \AA}$. Густина становить для сфалериту $4,102 \text{ г/см}^3$ [3] та $4,09 \text{ г/см}^3$ [4]; для вюртциту – $4,087 \text{ г/см}^3$ [3] та $3,98 \div 4,08 \text{ г/см}^3$ [4]. Температура плавлення ZnS становить 1718°C (P=200 атм) [3] та 1775°C [4]. Стандартні термодинамічні функції становлять [4]: для сфалериту $\Delta H_{298}^0 = -205,4 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^0 = 57,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, та в вюртциту $\Delta H_{298}^0 = -192,0 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^0 = 68,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Отже, наявні дані свідчать про

© В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, Б.А. Горштейн, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

V.F. Zinchenko, I.R. Magunov, O.V. Mozkova, B.A. Gorshtein

більшу впорядкованість та стабільність кристалічної структури сфалериту порівняно з в'юртцитом. Ширина забороненої зони становить 3,60–3,64 еВ для сфалериту і дещо вищою для в'юртциту 3,55–3,7 еВ [3]. Це підтверджується даними щодо показника заломлення, які становлять 2,638 для сфалериту і 2,356–2,378 для в'юртциту [4]. Тиск насиченої пари ZnS становить 0,1 МПа при 1080°C та 1 МПа при 1223°C. Дуже слабо розчинний у воді. Реагує з кислотами, за винятком ацетатної.

При обробленні ZnS у парі сірки спостерігається зростання параметрів структури як наслідок укорінення атомів S і молекул S₈ у решітку базової сполуки.

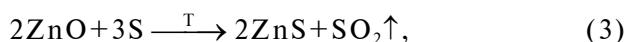
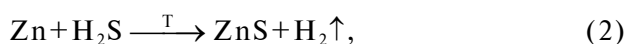
Методи синтезу

Найбільш звичним і традиційним є синтез сульфиду цинку шляхом осадження його сірководнем (H₂S) з водних розчинів солей цинку, переважно, ZnSO₄ [3]:



Залежно від умов синтезу (температура, рН) утворюється аморфний або кристалічний осад.

Розроблено також способи одержання сульфиду цинку шляхом взаємодії металевго цинку із H₂S, оксиду цинку із сіркою та сірководнем. Схеми відповідних реакцій мають наступний вигляд:



Останнім часом отримали розвиток інші способи і шляхи синтезу. Найперше йдеться про так званий самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС) – метод, або синтез у хвилі горіння. Автори [5] детально описують технологію процесу та її переваги порівняно з традиційними. Цей спосіб поєднує у собі високотемпературні процеси з такими, що відбуваються за високих динамічних тисків. Завдяки останнім, процес синтезу відбувається, минаючи рідкий стан; проте, й самі автори вказують на властиві методу недоліки: у першу чергу через високі швидкості горіння спостерігається певна нерівномірність складу продукту за діаметром булі (так називають міцно спечений продукт). Є також й інший недолік, який стосується вмісту оксидної домішки, який не регулюється й не

регламентується по різних частинах продукту. Саме на продукті СВС-методу було пророблено питання із впливом оксидної домішки на властивості матеріалу та, найголовніше, параметри тонкоплівкових покриттів, одержаних з нього (про це йтиметься далі).

Другий спосіб синтезу, який поширюється швидкими темпами останні кілька десятиріч, є хімічне осадження з парової фази (chemical vapor deposition, CVD) метод. Метод CVD став особливо ефективним методом для одержання великорозмірних пластин та виробів з ZnS. Вирощування проводять у реакторах типу «гарячої стінки». Огляд [6] присвячено саме застосуванню CVD-методу у різних дослідницьких групах, лабораторіях та підприємствах по усьому світу. Оскільки процес взаємодії відбувається у газовому стані, співвідношення тиску пари металевго цинку та сірки або сірководню є одним з найголовніших факторів, що впливає на оптичні й експлуатаційні параметри отримуваних матеріалів. Згадуються й одержані CVD-методом нові матеріали у лабораторіях колишнього СРСР та РФ під маркою PO2 та KO2, перший з яких є одержаний конденсацією без наступної обробки, а другий – після термообробки під тиском. Відзначено, що другий з матеріалів містить велику кількість дефектів, зокрема, оксидних домішок на межах поділу. Раніше біло встановлено, що їхній вміст є доволі високим і становить 1,3 мол.% в сфалериті та понад 2,0 мол.% у в'юртциті. Автори [7] здійснили спробу визначити розчинність ZnO у ZnS при високих температурах. Вони встановили, що крім присутності у вигляді твердого розчину, оксид цинку може існувати у вигляді окремої фази у матриці ZnS. Вони встановили також, що вміст ZnO у твердому розчині змінюється від 1,6 до 2,4 мол.% в інтервалі температур від 1000 до 1200°C. Крім того, встановлено що зміна (зменшення) параметрів решітки ZnS залежно від вмісту ZnO не підкорюється правилу Вегарда, що свідчить про певну взаємодію між компонентами. Автори роботи [8] повідомили про доволі високу ентальпію розчинення ZnO у ZnS, що становить 32,3±2,9 кДж/моль.

Повертаючись до СВС-методу синтезу ZnS, слід зазначити таку обставину. Автори [5] не заперечують наявності у продуктах реакції оксиду цинку, але вказують на його незначний вміст (0,02–0,06 мас.%). Оцінювання вмісту ZnO проводили шляхом вилучення його розчином амоніаку. Проте, невідомо, який його ступінь, коли мають справу не з окремою фазою ZnO, а

з його твердим розчином у ZnS. Отже, загальний вміст оксиду може бути суттєво вищим. Підтвердженням цього є представлені автором ІЧ спектри пропускання, на яких, як стверджують автори, наявна лише смуга поглинання на ділянці валентних коливань Zn–S. Натомість на рисунку, крім основної смуги біля 300 см^{-1} , чітко видно (особливо для зразка 2) й другу, щоправда, значно менш інтенсивну смугу на ділянці $410\text{--}420\text{ см}^{-1}$. За даними інших авторів [9], її положення відповідає валентним коливанням Zn–O (тут не йдеться про значний вміст ZnO, а на рівні одиниць мас.%).

Автори [10] у роботі, присвяченій дослідженню впливу окиснення на склад та кристалічну структуру ZnS, показали, що у процесі відбувається повна фазова трансформація сфалеритної модифікації ZnS у плівці на вюртцитну навіть за незначного (~10%) вмісту ZnO. Скоріш за все, ZnO перебуває на межах поділу часток ZnS у вигляді тонких плівок і, частково, у вигляді твердого розчину, переважно у в'юртцитній фазі (саме у зразку 2 наявна суміш сфалеритної і в'юртцитної фаз, у той час як зразок 1 є однофазним – сфалерит).

Слід охарактеризувати також домішку, ZnO. Оксид цинку завжди кристалізується у гексагональній структурі, подібній до в'юртциту [4]. Параметри комірки: $a=3,25\text{ \AA}$, $c=5,205\text{ \AA}$. Температура плавлення ZnO становить 1975°C (під тиском), температура кипіння (сублімації) з розкладанням 1800°C , термодинамічні характеристики: $\Delta H_{298}^0 = -350,96\text{ кДж/моль}$, $S_{298}^0 = 43,67\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Показник заломлення вздовж головної осі становить 2,008, а перпендикулярно осі – 2,029. ZnO не розчиняється у воді, розчинний у кислотах і лугах, а також у розчині амоніаку. Отже, у сульфіді цинку, синтезованому різними способами, головними недоліками є два: а) полідисперсність і поліфазність; б) наявність домішок, серед яких найголовнішою є окрема фаза ZnO або твердий розчин ZnO у вюртциті ZnS. Таким чином, поліфазність (наявність ZnS в'юртциту) та наявність домішки ZnO певною мірою взаємопов'язані між собою.

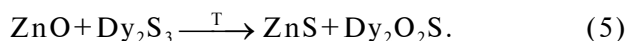
Визначення вмісту ZnO у сульфіді цинку

Домішка ZnO погіршує властивості не тільки вихідного матеріалу для виготовлення кераміки або вирощування монокристалів ZnS, але й при використанні його як плівкоутворюючого матеріалу. Є дві основні причини цього явища: 1) забруднення плівки домішкою ZnO призводить до її дефектності; 2) можливість взаємодії ZnO з матеріалом випарника (Mo, Ta) має

призводити до ще гірших наслідків.

Вміст ZnO у плівкоутворюючому матеріалі не нормується і тому не визначається. Через те, що частина його перебуває у вигляді твердого розчину, визначення його методом рентгенофазового аналізу (РФА) є принаймні неточним, а, можливо, й невірним. За відсутності інших, крім ZnO, домішок і якомога ретельнішого хіміко-аналітичного визначення вмісту Zn у матеріалі можна було б сподіватися на успіх, враховуючи суттєву різницю у вмісті Zn у сульфіді й оксиді цинку. Теоретично розрахований вміст Zn у ZnS становить 67,09 мас.%, а у ZnO – 80,34 мас.%. Таку спробу, за складніших умов (наявність домішки полісульфіду цинку), здійснили з сульфідом цинку виробництва КНР автори [11].

Виконаний у роботі хімічний аналіз (так званий речовинний аналіз) з визначення усіх форм сірки (S^{2-} , S, S_2^{2-}) та цинку (Zn^{2+} , ZnO) не дав очікуваних результатів. Якщо зважати, що вміст сульфуру у ZnS, розрахований теоретично і визначений експериментально, становить 32,91 та 32,90 мас.%, відповідно, їхній збіг можна вважати цілковитим. Проте, це же стосується вмісту цинку. Експериментально визначений вміст становить 66,41 мас.%, що є меншим за значення не тільки для ZnO, але й для ZnS. Очевидно, це пов'язано з наявністю елементарної сірки та дисульфідів цинку у зразку. Проте автори цієї роботи і попередньо опублікованої роботи запропонували альтернативний (кольорометричний) спосіб визначення (точніше, оцінки) вмісту ZnO у сульфіді цинку. Суть його полягає у наступному. До зразка сульфідів цинку, що у своєму складі містить певну (бажано відчутну) кількість ZnO, додають з певним інтервалом сульфід лантаніду, що володіє інтенсивним забарвленням (наразі це Dy_2S_3 з темно-червоним забарвленням). Експериментальним шляхом (РФА) було встановлено перебіг взаємодії між оксидною домішкою (ZnO) та добавкою Dy_2S_3 за схемою:



Сполука $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ є майже безбарвною (білого з сіруватим відтінком кольору), як і ZnO та ZnS. Після того, як відбувся процес, надлишок добавки спричиняє яскраво-червоне забарвлення зразка сульфідів цинку. Отже, вміст Dy_2S_3 , що викликає забарвлення, і попередній вміст, узяті як середнє арифметичне, дають приблизне значення еквівалентної точки. Це надало можливість оцінити вміст ZnO як 4,8 мас.% (5,7 мас.) та 3,4 мас.% (4,0 мас.%) для зразків сульфідів цинку.

ку, синтезованого за СВС-методом (виробництво СНВП «Нові матеріали і технології»), та виробництва фірми КНР, відповідно. Пізніше було запропоновано більш точний метод визначення вмісту ZnO, що базується на спектроскопії дифузного відбиття [12].

Зв'язування й очистка від оксидних домішок

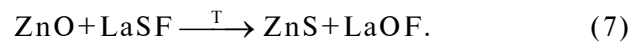
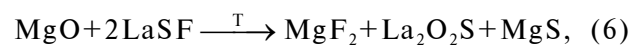
Тут доречним є наступне зауваження щодо реакції (1). В результаті цієї реакції шкідлива домішка зникає, поступаючись місцем новій, більш безпечній для випаровування ZnS сполуці, завдяки більшій спорідненості йонів Ln^{3+} до кисню порівняно з іонами Zn^{2+} ($\Delta H_{298}^0(\text{Dy}_2\text{O}_3) = -1866$ кДж/моль, або -622 кДж/моль O^{2-}).

Таким чином, можна було сподіватися, що зазначену добавку може бути використано не тільки для визначення вмісту, а й для покращення властивостей базового матеріалу (ZnS). Здійснено випробування матеріалу на основі сульфиду цинку з добавкою 18,5% Dy_2O_3 і досліджено властивості одержаних покриттів [13]. З'ясувалося, що значення показника заломлення у покритті становить 2,367–2,376 при $\lambda=500$ нм, що дещо перевищує стандартні значення для плівок ZnS (2,25–2,30). Коефіцієнт розсіювання становив 0,022–0,028% при $\lambda=630$ нм, що є вельми пристойним для ZnS (зазвичай для стандартного матеріалу він становить 0,19–0,20%). Проте за механічною міцністю й кліматичною стійкістю покриття не витримало випробувань; а саме, чистку серветкою зі спиртом і почало руйнуватися вже за 7 днів перебування на відкритому повітрі. Що стосується механічної міцності, вона становила лише 1000 обертів до появи подряпини на покритті, що є значно гіршим за таку для покриття зі стандартного матеріалу. За останнім параметром покриття з $\text{ZnS}+\text{Dy}_2\text{S}_3$ дуже нагадувало покриття з Dy_2S_3 . Скоріш за усе, судячи з температур плавлення ZnS (1800–1900°C) та Dy_2S_3 (1500°C) [3,4], леткість останнього перевищує таку для базового матеріалу або є вельми близькою до неї, і він першим осаджується на підкладку, випереджуючи ZnS. Це має, безумовно, позначитися на параметрах покриття.

Заміна Dy_2S_3 на більш тугоплавкий сульфід, а саме, Gd_2S_3 (температура плавлення 1885°C) дозволила різко покращити механічну міцність – до 21000–24500 обертів до появи подряпини на покритті – і кліматичну стійкість (позитивний тест) покриття. При цьому склад композиції майже не змінився (18,15 мас.% Gd_2S_3), до того ж гадоліній є доступнішим і дешевшим за диспрозій. Матеріал пройшов успішне випробування у багатошаровому просвітлюючому і

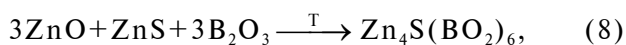
інтерференційному покритті на германієвих пластинах (оптичний германій КГО-1А-15 для діапазону 8–12 мкм [14]).

Пізніше було запропоновано як добавку, що зв'яже домішку ZnO у сульфіді цинку, застосувати сполуку сульфотриоксид лантану [15]. Проте досягти бажаних результатів не вдалося: механічна міцність становила для покриття з ZnS лише 2000 обертів, хоча оптичні характеристики були вельми високими. Основною перевагою цієї добавки виявилася її біфункціональність. Автори запропонували схему хімічних реакцій при взаємодії домішок оксидів магнію та цинку у відповідних матеріалах з добавкою LaSF:



Таким чином, зменшення шкідливого впливу домішки ZnO у сульфіді цинку шляхом обмінних реакцій з добавкою сульфиду лантану не завжди є результативним, до того ж через значну молярну масу добавки вимагає досить значного її вмісту. Бажано, аби вміст добавки був сумірним, а ще краще – меншим, ніж вміст домішки ZnO. Крім того, вона має зв'язувати домішку ZnO у доволі міцну сполуку, перебуваючи у розплавленому стані й у той же час практично не летіти за умовної температури базового матеріалу, сульфиду цинку. Цим умовам майже ідеально відповідає оксид бору, B_2O_3 [4] з молекулярною масою, близькою до такої (й навіть меншою) для ZnO (69,6 і 81,4 для B_2O_3 і ZnO, відповідно). Оксид бору володіє доволі виразними кислотними властивостями і реагує з ZnO з утворенням вельми міцних сполук, які мають точки плавлення понад 1000°C (умовна температура для ZnS становить біля 850°C) [16]. При цьому сам B_2O_3 має вельми низьку температуру плавлення (за різними даними, від 300 до 450°C) й високу температуру кипіння – біля 2000°C. За умовної температури ZnS тиск насиченої пари B_2O_3 є більш ніж у 1000 разів нижчим за такий для базового матеріалу. Отже, кількість добавки B_2O_3 при вмісті ZnO у 5 мас.% не перевищує 4,3 мас.%, тобто є значно нижчою за аналогічну величину для Dy_2S_3 (майже у 5 разів). Експериментальне дослідження, проведене зі зразками різного походження, методів синтезу та попередньої обробки [17], показало різке покращення оптичних і, особливо, експлуатаційних параметрів одержаних з них по-

криттів. Так, механічна міцність покриттів з ZnS, одержаного методом СВС, зростає під дією добавки з 2400 обертів до появи подряпини до 33000, тобто майже у 14 разів, у той час як очищений (див. нижче) продукт – лише у 4 рази порівняно з вихідним матеріалом. Цей процес супроводжується помітним зростанням леткості випаровуваного зразка у 2–2,5 рази. Зазначене явище можна пояснити зникненням оксидної оболонки навколо зерен ZnS. Дійсно, методом РФА встановлено, що вихідний матеріал, який містить переважно фазу сфалериту й достатньо великий вміст в'юртцитної модифікації (ZnS+ZnO), після обробки з добавкою В₂О₃ перетворюється на майже однофазний продукт (сфалерит). Очевидно, В₂О₃ відіграє у певному сенсі роль каталізатора, що сприяє переходові з в'юртцитної до стабільної за даних умов сфалеритної модифікації ZnS. Натомість домішка ZnO утворює з В₂О₃ сполуки типу боратів, які, в свою чергу, взаємодіють з базовим матеріалом, утворюючи змішану сполуку типу садоліт:

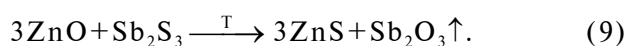


вона кристалізується у кубічній структурі і, можливо, утворює твердий розчин зі сфалеритом.

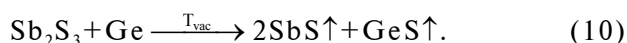
Слід звернути увагу на зміни у ІЧ спектри пропускання: у ньому чітко вирізняються два піки високої інтенсивності при $\tilde{\nu}=300\text{ см}^{-1}$ (валентні коливання зв'язків Zn–S у базовому матеріалі) та мало інтенсивний пік при $\tilde{\nu}=415\text{ см}^{-1}$ (валентні коливання зв'язків Zn–O домішки). При додаванні В₂О₃ до матеріалу з'являються додаткові смуги завдяки коливанням зв'язків В–О, інтенсивність яких після випаровування матеріалу суттєво зростає. Натомість зазначені вище піки при 300 та 415 см^{-1} помітно послаблюються через випаровування ZnS та зв'язування ZnO у складні сполуки.

Хоча розроблені методи зв'язування оксидних домішок у сульфіді цинку демонструють високу ефективність, у першу чергу, на одержуваних з них тонкоплівкових покриттях, для широких потреб потрібно запропонувати ефективний та відносно простий метод одержання високо чистого (щодо оксидних домішок) сульфід цинку. Крім того, паралельно очищенню вирішується проблема фазових домішок, що є важливим для виробництва кераміки з ZnS. До того ж й споживачі часто з пересторогою ставляться до модифікованих добавками матеріалів. Отже, паралельно з пошуком модифікуючих («зв'язу-

ючих» ZnO) добавок значні зусилля було спрямовано нами на підбір сульфідуючих реагентів та способів їхнього застосування. Із самого початку автори відмовилися від технологічно складних й екологічно неприйнятних способів сульфурювання домішок у газовому середовищі (Н₂S, Н₂S₂, S₂, тощо). Навпаки до сульфурюючого агента якраз і ставилися вимоги якомога простішого його поводження. Він повинен був мати не дуже високу температуру плавлення, здатність до розчинення сульфиду цинку й взаємодії з домішкою ZnO: також продукт взаємодії повинен був мати значно вищу леткість порівняно із сульфурюючим агентом. Саме таким виявився сульфід стибію (III) Sb₂S₃ в інтервалі температур 500–700°C. Взаємодія між домішкою ZnO та добавкою Sb₂S₃ відбувається за схемою [18,19]:



Термодинамічні розрахунки реакції показують принципову можливість процесу. Його перебіг підтверджується модельним дослідом, а саме цілковитим сульфурюванням оксиду цинку, в результаті якого одержано однофазний зразок ZnS (сфалерит). Проте для повного видалення невеликого надлишку Sb₂S₃ знадобилася тривала відгонка (до 6 годин) за достатньо високої температури (приблизно 800°C) за умов неглибокого вакууму (форвакуум). З метою пришвидшення процесу відгонки надлишку сульфуючого агенту запропоновано застосовувати додатково дрібнодисперсний германій, який діє за схемою CVD-композиту:



Спосіб очистки ZnS виявився вельми ефективним [20], і на його основі розроблено схему його застосування як матеріалу для антивідбивних покриттів [21].

Висновки

1. Методи синтезу сульфід цинку, розроблені до нинішнього часу (СВС- та CVD-методи включно) виключають утворення оксигеновмісних домішок, вміст яких наразі контролюється й не нормується наявністю оксидних домішок у ZnS негативним чином позначається на оптичних і експлуатаційних властивостях одержуваних з ZnS матеріалів і виробів, таких як монокристали, оптична кераміка та тонкошарові покриття.

2. Питанням оцінювання вмісту ZnO та інших оксидних домішок у сульфіді цинку, а

також зниженню їх негативного впливу в матеріалах на його основі приділяється недостатньо уваги. Авторами запропоновано й розроблено способи оцінювання загального вмісту оксидних домішок, а також уведенням добавок сульфідів і сульфофторидів лантанідів й оксиду бору. Також запропоновано спосіб видалення оксидних домішок шляхом обмінної реакції з сульфідом стибію, легованого германієм. Покрытия, одержані з модифікованих таким чином матеріалів, набагато перевершують стандартні зразки за оптичною прозорістю й механічною міцністю.

Подяка

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України, у тому числі при виконанні науково-дослідної роботи ФХІ-2023/1, державний реєстраційний номер 0123U100377.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Friz M., Waibel F. Coating materials // Optical interference coatings. Springer Series in Optical Sciences. – 2003. – Vol.88. – P.105-130.
2. Оптические пленкообразующие материалы для инфракрасной области спектра / Котликов Е.Н., Кузнецов Ю.А., Лавровская Н.П., Тропин А.Н. // Научное приборостроение. – 2008. – Т.18. – № 3. – С.32-37.
3. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 304 с.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. / Общ. ред. В.А. Рабинович. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
5. Chemical-composition and some properties of zinc-sulfide synthesized in a combustion wave / Kozitskii S.V., Pisarskii V.P., Polishchuk D.D. et al. // Inorg. Mater. – 1990. – Vol.26. – No. 12. – P.2126-2129.
6. McCloy J. International development of chemical vapor deposited zinc sulfide // Proceedings Window and Dome Technologies and Materials X. Defence and Security Symposium. – Orlando. – 2007. – Vol.6545. – Art. No. 654503.
7. Исследование растворимости ZnO в ZnS (вюрците) / Четкина Е.А., Хожайнов Ю.М., Галактионов С.С., Бундель А.А. // Неорг. матер. – 1978. – Т.14. – № 8. – С.1393-1396.
8. Томашик В.Н., Грыцев В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A^IVB^VI . Справочник. – К.: Наукова думка, 1982. – 168 с.
9. Sahraei R., Aval G.M., Goudarzi A. Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol.466. – No. 1-2. – P.488-492.
10. Luminescence and structure of ZnO–ZnS thin films prepared by oxidation of ZnS films in air and water vapor / Kryshab T., Khomchenko V.S., Andraca-Adame J.A. et al. // J. Lumin. – 2009. – Vol.129. – No. 12. – P.1677-1681.
11. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий / Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Чивирева Н.А. и др. // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2014. – Т.19. – Вип. 1(49). – С.22-31.
12. Выбор параметров спектров диффузного отражения для идентификации кислородсодержащих примесей и степени взаимодействия в системах ZnS(ZnO)–Dy₂S₃ / Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф. и др. // Methods Objects Chem. Anal. – 2015. – Vol.10. – No. 1. – P.11-17.
13. Study of the interaction in the ZnS (ZnO)–Dy₂S₃ system / Zinchenko V.F., Magunov I.R., Stoyanova I.V., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol.58. – No. 9. – P.1029-1033.
14. Influence of Ln₂S₃ (Ln – Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide / Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I., et al. // Chem. Met. Alloys. – 2010. – Vol.3. – No. 3/4. – P.75-82.
15. Особливості взаємодії ZnO з сульфофторидами лантанідів / Зинченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В., та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12. – № 3. – С.676-683.
16. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. / Отв. ред. Ф.Я. Галахов. – Л.: Наука, 1985. – 384 с.
17. Effect of B₂O₃ additive on the properties of ZnS–Ge system and the resulting thin-film coatings / Zinchenko V.F., Magunov I.R., Volchak G.V., et al. // Mater. Today Proc. – 2022. – Vol.62. – P.5767-5770.
18. Взаимодействие в системе ZnS–ZnO–Sb₂S₃ / Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Садковская Л.В., и др. // Укр. хим. журн. – 2011. – Т.77. – № 12. – С.78-82.
19. Effect of interaction in system ZnS(ZnO)–Sb₂S₃–Ge on parameters of the produced thin films / Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., et al. // Phys. Chem. Solid State. – 2014. – Vol.15. – No. 3. – P.579-583.
20. Пат. 78486 Україна, МПК C01 G9/08 (2006.01). Спосіб очистки оптичного матеріалу цинку сульфідом від оксидних домішок / В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, В.Е. Чигринов, Л.В. Садковська (Україна); Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України (Україна). – № у 2012 09004; Заявл. 23.07.2012; Опубл. 25.03.2013. – Бюл. № 6. – 4 с.
21. Пат. 91274 Україна, МПК G02B 5/28 (2006.01). Застосування високочистого сульфідом цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів / В.Е. Чигринов, В.Ф. Зінченко, О.В. Мозкова (Україна); Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України (Україна). – № у 2014 01241; Заявл. 10.02.2014; Опубл. 25.06.2014. – Бюл. № 12. – 4 с.

Надійшла до редакції 07.03.2023

THE PROBLEM OF OXIDE ADMIXTURES IN ZINC SULFIDE AS A MATERIAL FOR INFRARED OPTICS (A REVIEW)

V.F. Zinchenko ^{a,*}, I.R. Magunov ^a, O.V. Mozkova ^b, B.A. Gorshtein ^b

^a O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odesa, Ukraine

^b Special Instrument Manufacturing State Enterprise «Arsenal», Kyiv, Ukraine

* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

The paper reports on the main physicochemical properties of zinc sulfide (ZnS) and the features of its application in optics, optoelectronics, and semiconductor technology, as well as the main synthesis methods (synthesis in a solution, self-propagating high-temperature synthesis, and chemical vapor deposition). The harmful effect of the ZnO admixture on the optical and operational properties of zinc sulfide as a starting material for optical ceramics and in a thin film coating is shown. Possible ways of zinc oxide entering the base material during synthesis, storage in air or subsequent heat treatment are considered. The possibility of detecting and estimating the content of oxide admixture (ZnO) in ZnS by methods of substantial chemical analysis has been established. For the first time, approaches were proposed and implemented aimed at weakening the harmful effect of oxide admixtures by binding them with the help of lanthanide sulfides and sulfofluorides, followed by the formation of lanthanide oxosulfides by exchange reactions. The use of the addition of boron oxide (B₂O₃) with the formation of complex compounds with significantly lower chemical activity and volatility compared to ZnO is considered more promising. The method developed by the authors implies the complete removal of the ZnO impurity by heat treatment of the material with a sulfurizing agent, Sb₂S₃, the excess of which is removed by heat treatment in a vacuum. This method seems to be more labor-intensive, but more attractive for consumers of zinc sulfide as a material for interference optics.

Keywords: zinc sulfide; zinc oxide admixture; substantial analysis; binding (removal) of admixtures; coating.

REFERENCES

1. Friz M, Waibel F. Coating materials. In: Kaiser N, Pulker HK, editors. *Optical Interference coatings*. Springer Series in Optical Sciences, vol 88. Berlin, Heidelberg: Springer; 2003. p. 105-130. doi: 10.1007/978-3-540-36386-6_5.
2. Kotlikov EN, Kuznetsov IuA, Lavrovskaiia NP, Tropin AN. Opticheskie plenkoobrazuyushchie materialy dlya infrakrasnoi oblasti spektra [Optical film-forming materials for the infrared region of the spectrum]. *Nauchnoe Priborostroenie*. 2008; 18(3): 32-37. (in Russian).
3. Samsonov HV, Drozdova SV. *Sulfidy* [Sulfides]. Moscow: Metallurgiya; 1972. 304 p. (in Russian).
4. Rabinovich VA, Khavin ZYa. *Kratkii khimicheskii spravochnik. Izd 2* [Brief chemical reference book. 2nd edition]. Leningrad: Khimiya; 1978. 392 p. (in Russian).
5. Kozitskiy SV, Pisarskiy VP, Polishchuk DD, Chaus IS, Kompanichenko NM, Andreichenko VG. Chemical-composition and some properties of zinc-sulfide synthesized in a combustion wave. *Inorg Mater*. 1990; 26(12): 2126-2129.
6. McCloy J. International development of chemical vapor deposited zinc sulfide. In: *Proc SPIE 6545, Window and Dome Technologies and Materials X*. 2007; 654503. doi: 10.1117/12.717870.
7. Chechetkina EA, Khozhainov YuM, Halaktionov SS, Bundel AA. Issledovanie rastvorimosti ZnO v ZnS (viurtsite) [Solubility study of ZnO in ZnS (wurtzite)]. *Neorganicheskie Materialy*. 1978; 14(8): 1393-1396. (in Russian).
8. Tomashik VN, Hrytsiv VI. *Diahrammy sostoianiya sistem na osnove poluprovodnikovyykh soedinenii A^{II}B^{VI}*. Spravochnik [State diagrams of systems based on A^{II}B^{VI} semiconductor compounds. Reference book]. Kiev: Naukova Dumka; 1982. 168 p. (in Russian).
9. Sahraei R, Aval GM, Goudarzi A. Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route. *J Alloys Compd*. 2008; 466: 488-492. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.11.127.
10. Kryshchab T, Khomchenko VS, Andraca-Adame JA, Savin AK, Kryvko A, Juarez G, et al. Luminescence and structure of ZnO–ZnS thin films prepared by oxidation of ZnS films in air and water vapor. *J Lumin*. 2009; 129: 1677-1681. doi: 10.1016/j.jlumin.2009.04.069.
11. Zinchenko VF, Mahunov YR, Chivireva NA, Stoianova YV, Chyhrinov VE, Mazur OS, et al. Vliyanie legirovaniya plenkoobrazuyushchego materiala ZnS na ekspluatatsionnye svoystva pokrytii [Influence of doping of ZnS film-forming material on the operational properties of coatings]. *Visnyk Odeskoho Natsionalnoho Universytetu Ser Khim*. 2014; 19(1): 22-31. (in Russian).
12. Chivireva NA, Stoyanova IV, Zinchenko VF, Stoyanov AO, Magunov IR, Mazur OS, et al. Vybor parametrov spektrov diffuznogo otrazheniya dlya identifikatsii kislorodsoderzhashchikh primesei i stepeni vzaimodeistviya v sistemakh ZnS(ZnO)–Dy₂S₃ [Selecting of the diffuse reflectance spectra parameters for identification of oxygen containing admixtures and the degree of interaction in ZnS(ZnO)–Dy₂S₃ systems]. *Methods Objects Chem Anal*. 2015; 10(1): 11-17. (in Russian). doi: 10.17721/moca.2015.11-17.
13. Zinchenko VF, Magunov IR, Stoyanova IV, Mazur OS, Chigrinov VE. Study of the interaction in the ZnS (ZnO)-Dy₂S₃ system. *Russ J Inorg Chem*. 2013; 58: 1029-1033. doi: 10.1134/S0036023613090234.
14. Zinchenko VF, Chivireva NO, Kocherba GI, Markiv VYa, Belyavina NM. Influence of Ln₂S₃ (Ln – Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide. *Chem Met Alloys*. 2010; 3(3/4): 75-82.
15. Zinchenko VF, Magunov IR, Stoyanova IV, Mazur OS, Stamiokosto OV, Kovalevska IP. Peculiarities of the interaction of ZnO with lanthanides sulfofluorides. *Phys Chem Solid State*. 2011; 12(3): 676-683.
16. Halakhov Fla. *Diagrammy sostoianiya sistem tugoplavkikh oksidov. Spravochnik. Vyp. 5. Dvoynnye sistemy. Ch. 1* [Diagrams of the state of systems of refractory oxides. Reference Book. Issue. 5. Binary systems. Part 1]. Leningrad: Nauka; 1985. 384 p. (in Russian).
17. Zinchenko VF, Magunov IR, Volchak GV, Mozkova OV, Kocherba GI. Effect of B₂O₃ additive on the properties of ZnS–Ge system and the resulting thin-film coatings. *Mater Today Proc*. 2022; 62(9): 5767-5770. doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.477.
18. Zinchenko VF, Mahunov IR, Sadkovskaia LV, Stoianova IV, Timukhin IeV, Vitiukova EO, et al. Vzaymodeistvie v sisteme ZnS–ZnO–Sb₂S₃ [Interaction in the ZnS–ZnO–Sb₂S₃ system]. *Ukr Khim Zh*. 2011; 77(12): 78-82. (in Russian).
19. Zinchenko VF, Chygrynov VE, Mozkova OV, Magunov IR, Kovalevska IP. Effect of interaction in system ZnS(ZnO)–Sb₂S₃–Ge on parameters of the produced thin films. *Phys Chem Solid State*. 2014; 15(3): 579-583.
20. Zinchenko VF, Mahunov IR, Chyhrinov VE, Sadkovska LV, inventors; O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, assignee. *Cposib ochystky optychnoho materialu tsynku sulfidu vid oksydneykh domishok* [A method of cleaning zinc sulfide optical material from oxide impurities]. Ukraine patent UA 78486. 2013 March 25 (in Ukrainian).
21. Chyhrinov VE, Zinchenko VF, Mozkova OV, inventors; O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, assignee. *Zastosuvannia vysokochystoho sulfidu tsynku yak materialu dlia svitlopohlynalnykh pokryttiv* [Application of high-purity zinc sulfide as a material for light-absorbing coatings]. Ukraine patent UA 91274. 2014 June 25 (in Ukrainian).