

УДК 539.213.1:546.289.2-41

**В. Ф. Зинченко¹, И. Р. Магунов¹, Н. А. Чивирева¹, И. В. Стоянова¹,
В. Э. Чигринов², О. С. Мазур¹, Е. В. Тимухин¹, О. В. Мозговая²,
Г. И. Кочерба³**

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Казенное предприятие специального приборостроения «Арсенал», 8, ул. Московская, г. Киев, 02010, Украина, e-mail: borisgor@i.com.ua

³СНПП «Новые материалы и технологии, 86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: nmt@paco.net

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ZnS НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Изучены состав и свойства пленкообразующего материала (ПОМ) на основе ZnS, содержащего оксидные примеси. Методами химического анализа и спектроскопического исследования продуктов обменных реакций установлено содержание ZnO на уровне 3-4 % масс., а также наличие полисульфидных групп. Материал проявляет недостаточно высокий уровень эксплуатационных параметров получаемых из него покрытий. Термообработка с применением Sb₂S₃ в качестве сульфидирующего агента, а затем отгонка с Ge приводит к удалению нежелательных примесей и существенному улучшению качества материала и покрытий.

Ключевые слова: пленкообразующий материал, сульфид цинка, легирование, покрытие

Пленкообразующие материалы (ПОМ) или, в частности, материалы для интерференционных покрытий – это компактные объекты (таблетки, драже, кусочки), пригодные для получения из них тонкослойных покрытий путем их термического испарения (или лазерной абляции) в вакууме, магнетронного напыления либо каким-либо иным способом на подготовленную подложку (оптический элемент) [1]. Сульфид цинка, ZnS является одним из важнейших ПОМ с высоким показателем преломления в широкой – от УФ до дальнего ИК диапазона – области спектра, а именно, 0.37- 14 мкм [2,3]. К настоящему времени разработаны разнообразные способы получения ПОМ ZnS. В основном применяются следующие:

а) осаждение ZnS с помощью H₂S из водного раствора соли цинка, преимущественно, ZnSO₄ по схеме:



Применение сероводорода для синтеза налагает на этот способ серьезные требования к экологической безопасности.

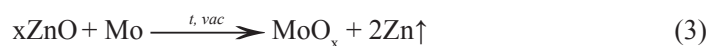
б) прямой синтез в газовой фазе:



Способ является весьма продуктивным, однако особые требования предъявляются к чистоте исходных реагентов, особенно к металлическому цинку, который содержит на поверхности зерен оксидную пленку, и аппаратурному оформлению.

В последнее время СНПП «Новые материалы и технологии» (г. Одесса, в дальнейшем – НМТ) производит ПОМ ZnS методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4]. Его преимуществом является скоротечность процесса, возможность получения компактного (плавленого) материала и, кроме того, возможность варьирования содержания серы вплоть до сверхстехиометрического. Однако, указанные способы получения сульфида цинка не избавляет материал от разнообразных оксидных примесей.

Примесь ZnO присутствует в ПОМ ZnS как в виде отдельной фазы, так и в форме твердого раствора в матрице основного вещества (видимо, в фазе вюртцита, т.е. гексагональной модификации ZnS) [5]. Она резко ухудшает технологические свойства ПОМ ZnS и получаемых из него резистивным способом термического испарения в вакууме покрытий из-за взаимодействия с материалом испарителя, изготовленного из металлического молибдена [6]:



с образованием летучих продуктов, которые конденсируются на подложке наряду с ZnS и ухудшают параметры покрытия.

Ранее [7,8] нами предприняты попытки ослабления влияния кислородсодержащих примесей на свойства ПОМ ZnS путем введения легирующих добавок – сульфидов и сульфидофторидов лантанидов общей формулы Ln_2S_3 и LnSF , позволяющих перевести кислородные примеси в ZnS в менее активную по отношению к материалу испарителя форму:



Применение для легирования сульфидов РЗЭ позволяет также произвести приблизительную количественную оценку содержания ZnO в ПОМ ZnS по резкому изменению окраски (и спектральных характеристик) в точке эквивалентности по реакции (4) [9].

Экспериментальная часть

В последнее время на международном рынке появился ПОМ ZnS производства КНР (образец предоставлен НМТ). По внешнему виду материал представляет собой полупрозрачные оплавленные кусочки с неровными краями разнообразной окраски – от почти белой (бежевой) до буроватой. После растирания – порошок бледного желтовато-розоватого цвета. После прокаливания при 600°C и 800°C в токе аргона – порошок бледно-желтоватого цвета.

Проведенный рентгеновский фазовый анализ (РФА) (установка ДРОН-2, CuK_α -излучение) материала не дал однозначного ответа на вопрос об исчерпывающем фазовом составе материала, который в основном содержит фазу сфалерита (кубическая модификация ZnS) и в качестве примеси – вюртцит (гексагональная модификация ZnS). Фазу ZnO методом РФА обнаружить не удалось, возможно, из-за ее незначительного содержания.

Испытание ПОМ ZnS путем термического испарения (резистивный вариант) на вакуумной установке ВУ-1А и определение параметров полученного из него покрытия

(методика детально описана ранее [10]) показало однозначно его невысокое качество. Из этого материала удалось получить покрытие достаточной толщины, которое при этом обладало невысокой механической прочностью.

Запись электронных спектров диффузного отражения (ДО) порошков проводили на спектрофотометре Lambda – 9 Perkin-Elmer по методике, описанной ранее в работе [10].

ИК спектры пропускания порошков ПОМ ZnS, полученных различными способами, запрессованных в матрицу высокочистого CsI (предварительно обезвоживался при 180°C), записаны на Фурье – спектрофотометре Frontier Perkin-Elmer в диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) 4000–200 см^{-1} .

Химический анализ образцов ПОМ ZnS проводили как на общее содержание серы и цинка, так и на оксид цинка, элементную серу, сульфид-ион и дисульфид-ион.

Определение общего содержания цинка проводили методом комплексонометрического титрования в аммиачной среде (pH 9-10) с использованием эриохром черного Т в качестве индикатора [11]. Для перевода в раствор навески образца ZnS массой 0,100-0,150 г растворяли в 10 мл концентрированной соляной кислоты при нагревании до полного удаления паров сероводорода. Затем добавляли 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревали до прекращения выделения паров оксида азота. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляли водой до метки. Для титрования отбирали аликвотную часть раствора.

Общее содержание серы определяли гравиметрическим методом, который заключается в окислении всех форм серы до SO_4^{2-} с их последующим осаждением в форме BaSO_4 . Навеску анализируемого сульфида цинка 0,05-0,10 г помещали в колбу на 150 мл, добавляли 2,5 мл раствора брома в CCl_4 (2:3), накрывали часовым стеклом и оставляли на 20 мин. при периодическом перемешивании, далее вносили 2,5 мл HNO_3 конц., снова накрывали стеклом и оставляли еще на 20 мин. После этого выдерживали на водяной бане до полного испарения брома, открывали стакан и упаривали раствор досуха. Сухой остаток обрабатывали 1 мл HCl разбавл. (1:1), добавляли воду и нагревали до кипения. Из полученного раствора осаждали BaSO_4 по стандартной методике. Далее осадок фильтровали, сушили и прокаливали до постоянной массы.

Кислородсодержащие примеси в анализируемом материале определяли методом селективного растворения. Содержание определяемой формы рассчитывали по количеству цинка, перешедшего в раствор. Ранее нами было показано [12], что наилучшим растворителем для селективного извлечения оксида цинка из его сульфида является уксусная кислота. При нагревании до кипения в среде 1,5-2 М CH_3COOH в течение нескольких минут оксид цинка практически полностью переходит в раствор. В этих условиях сульфид цинка практически не растворяется. Методика определения заключалась в следующем. Навеску сульфида цинка массой 0,100-0,200 г помещали в стакан, добавляли 25 мл 1,5 М CH_3COOH , накрывали часовым стеклом и нагревали. После охлаждения содержимое стакана переносили в мерную колбу и разбавляли водой. Полученный раствор фильтровали, отбирали аликвотную часть и проводили определение Zn^{2+} . Параллельно проводили контрольный опыт.

При определении сульфата цинка к навеске анализируемого сульфида (0,500 г) добавляли 50 мл H₂O и кипятили 30 мин. Переносили в мерную колбу, фильтровали и определяли содержание цинка спектрофотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым в ацетатно-аммиачной среде [11]. Методика заключалась в следующем. Аликвотные части растворов помещали в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляли 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора pH 6,5, 2 мл 0,1% водного раствора ксиленолового оранжевого и разбавляли водой до метки. Измеряли оптическую плотность (A) растворов через 15 мин при λ=571 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Содержание цинка устанавливали по градуировочному графику, построенному в координатах: A=0,0069C-0,0144, где C - содержание Zn, мкг (R²= 0,9988).

Для оценки содержания полисульфидов в образцах их обрабатывали HCl (1:1) при нагревании. При этом ZnS растворяется с выделением сероводорода, а полисульфид (вероятнее всего ZnS₂) реагирует согласно уравнению:



Растворы проб упаривали до объемов ~ 3-5 мл, переносили в делительные воронки водой (объем водной фазы – 50 мл) и трижды экстрагировали серу CCl₄ (по 10 мл) в течение 3 минут. Экстракты собирали в кварцевые чашки с известной массой и упаривали досуха на водяной бане, а затем высушивали в сушильном шкафу 1 час при 100°C и после охлаждения взвешивали.

Содержание ZnS₂ рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{ZnS}_2} = \frac{2C_S \cdot 129,53}{64,14}, \% \text{ масс.} \quad (7)$$

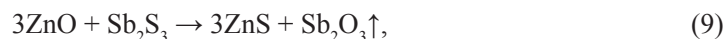
где C_S – найденное содержание серы, % масс.,

129,53 – молярная масса ZnS₂, г/моль; 64,14 – масса серы в ZnS₂, г/моль.

Так как при вскрытии образцов HCl и последующей экстракции извлекается сумма элементной серы, присутствующей в анализируемом образце, и элементной серы, образующейся при взаимодействии полисульфида с кислотой, истинное содержание полисульфида в исходном ZnS рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{S}_2^-} = C_{\Sigma \text{S}_0} - C_{\text{S}_0 \text{исх}}. \quad (8)$$

Для очистки ПОМ ZnS от примеси ZnO применен разработанный нами подход [13,14]. Он заключается в сульфидировании образца небольшой добавкой Sb₂S₃ при 600-700°C и последующей отгонке остатков добавки с помощью порошка элементного германия при 400-500°C. Происходящие при этом процессы можно описать следующими схемами:



Результаты и их обсуждение

На спектрах диффузного отражения образцов ZnS различного состава в УФ диапазоне проявляется интенсивная полоса переноса заряда ($S^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$), простирающаяся вплоть до видимого диапазона, что и подтверждается желтоватой окраской образцов (рис.1). Прокаливание в инертной атмосфере при 600°C и 800°C приводит к ослаблению окраски и некоторому уменьшению интенсивности полос. Вероятно, это указывает на наличие сверхстехиометрической серы в составе ПОМ ZnS как в образце, полученном СВС методом (что и понятно, учитывая условия синтеза), так и образце производства КНР.

ИК спектр пропускания ПОМ ZnS производства КНР (рис.2, кривая 1) указывает на наличие в образце некоторого количества сорбционной воды, о чем свидетельствуют полосы валентных и деформационных колебаний связей O–H в $(H_2O)_n$ с минимумами при 3468 и 1656 cm^{-1} , соответственно. Полоса валентных колебаний связей Si–O в области 1050-1100 cm^{-1} , сопутствующая практически всем образцам, обрабатываемым в стеклянной либо фарфоровой посуде (а также при температурных обработках в реакторах из кварцевого стекла), имеет место и в данном случае. Спектральная область 500-200 cm^{-1} относится к валентным решеточным колебаниям связей Zn–S, положение которых удовлетворительно согласуется с данными для образца производства НМТ (СВС продукт) и образца, полученного полным сульфидированием ZnO с помощью Sb_2S_3 [15]. Некоторое искажение спектра (плечо) в области 480-400 cm^{-1} , которое согласуется с наличием четко выраженного пика при 415 cm^{-1} для СВС образца, указывает на наличие оксидных примесей (ZnO) в исследуемом образце (рис.2, кривая 2).

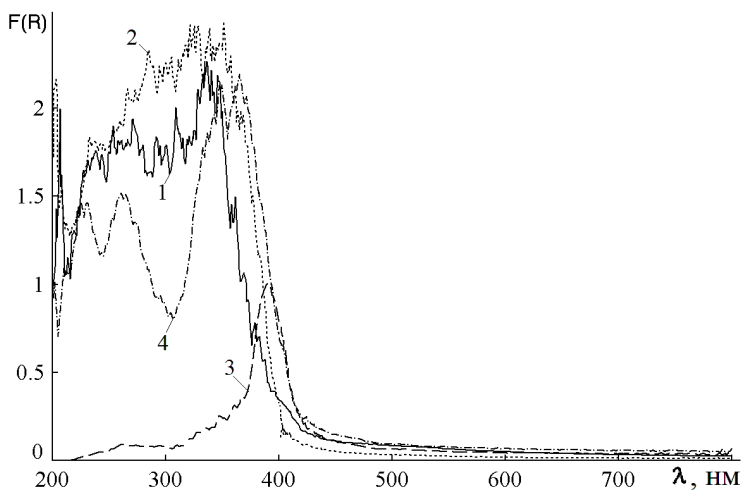


Рис. 1. Спектры диффузного отражения образцов ПОМ ZnS производства КНР (1), НМТ (2); производства КНР, прокаленных при 600°C (3) и 800°C (4)

С другой стороны, достаточно четко выраженные пики при $\tilde{\nu} \sim 210-200 cm^{-1}$ позволяют предположить наличие полисульфидных групп S_n^{2-} в обоих образцах, что определяет их желтоватую окраску.

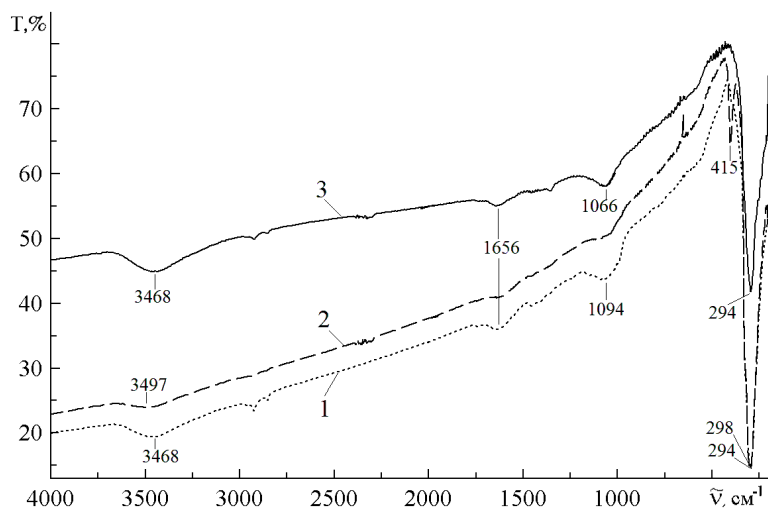


Рис. 2. ИК спектры пропускания образцов ПОМ ZnS производства КНР (1), НМТ (2) и материала, полученного сульфидированием ZnO (3)

Приведенные особенности не проявляются для образца ZnS, полученного сульфидированием ZnO (рис.2, кривая 3). Очевидно, имеется определенная корреляция между наличием оксидной примеси и полисульфидных групп в ZnS. Интересно, что последний из рассмотренных образцов имеет также значительно меньшую полуширину пика, а также более пологую зависимость пропускания от волнового числа. Еще одной его особенностью является наличие осцилляций в области $650-450\text{ см}^{-1}$, что также характерно для ИК спектров нанодисперсных материалов [16,17].

Проведенный химический анализ на содержание цинка в исследуемом образце дал следующие результаты. Содержание ZnSO_4 установлено на уровне менее 0,01% масс. Содержание цинка в растворимой форме ZnO составляет 0,42% масс., или $(0,37 \pm 0,04)\%$ масс. ($S_r=0,07$) в пересчете на Zn. Общее содержание цинка в ПОМ составляет $(66,41 \pm 0,06)\%$ масс. ($S_r=0,001$). С учетом цинка, содержащегося в растворимой форме ZnO, это составляет 66,04 % масс., что заметно меньше, чем теоретическое содержание Zn в ZnS (67,09 % масс.). С учетом того, что значительная часть ZnO может входить в структуру ZnS в форме твердого раствора, реальное содержание Zn в ZnS может оказаться еще ниже.

В анализируемом образце найдено 0,05% элементной серы. Определение содержания полисульфидов приводит к значениям 0,37% масс. для не прокаленного и 0,24% масс. для прокаленного при 600°C в инертной среде образца (табл.1).

Однако указанные значения относятся к полисульфиду, разлагаемому соляной кислотой. Общее содержание серы в ПОМ ZnS составляет $(32,90 \pm 0,20)\%$ масс. ($S_r=0,003$), что практически совпадает с теоретически рассчитанным значением (32,91 % масс.). Видимо, это связано с противоположным влиянием примесей ZnO и ZnS_2 на состав образца.

Таблица 1

Результаты определения полисульфида (ZnS_2) в образцах ПОМ ZnS производства КНР

№	Образец	m_{ZnS} , г	Δm_{So} , г	C_{So} , % масс.	C_{ZnS_2} , %
1	Контр.опыт	-	0,00015	-	-
2	ZnS исходн.	1,5001	0,0014	0,093	0,37
3	ZnS 600°C, Ar	1,5000	0,0009	0,060	0,24

Далее была произведена оценка содержания примесей по разности между теоретически рассчитанным и экспериментально определенным значениями содержания общего цинка, и установлено, что значение Δw составляет 0,68% масс. Поскольку экспериментальное определенное и теоретически рассчитанное значение содержания общей серы практически идентично, то значение Δw целиком соответствует содержанию кислорода в образце. Отсюда несложно рассчитать массовую долю ZnO, которая составляет около 3,5% масс. С учетом содержания «свободного» ZnO (0,42% масс.), можно сделать вывод, что значительная часть всего ZnO (свыше 3% масс.) находится, очевидно, в форме твердого раствора в матрице ZnS (вюртцитной модификации) и не может быть обнаружена методом РФА.

Далее была произведена оценка форм нахождения серы в материале. Несложно рассчитать содержание цинка, приходящееся на примесь ZnO, которое составляет 2,78% масс. Поэтому содержание цинка в сульфидной части материала составляет 63,63% масс. В результате несложных расчетов получим, что соотношение Zn:S составляет 1:1,058, т.е. формула сульфидной части может быть записана как $ZnS_{1,058}$. Таким образом, определенная часть серы (5,8% мол.), видимо, находится в форме полисульфида ZnS_2 . Поскольку растворимая в HCl часть полисульфида составляет 0,37% масс., можно также сделать вывод, что большая часть полисульфида, как и ZnO, входит в структуру твердого раствора на основе ZnS (наиболее вероятно, вюртцитной модификации). Таким образом, очевидно наличие взаимосвязи между содержанием примеси ZnO и отклонением от стехиометрии ZnS в сторону серы, хотя ее причина пока неясна.

Факт протекания обменных реакций между оксидной примесью и легирующей добавкой Dy_2S_3 использован для оценки содержания ZnO в исследуемом образце ПОМ ZnS. Как следует из спектров диффузного отражения системы ПОМ ZnS– Dy_2S_3 (рис.3), с увеличением содержания добавки интенсивность полос поглощения в различных диапазонах изменяется различным образом. Так, в УФ диапазоне характер полосы отражения изменяется слабо, поскольку здесь доминирующим является процесс переноса заряда $S^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$, и из-за слабого изменения концентрации ZnS его интенсивность остается примерно постоянной. В видимом диапазоне наблюдается широкая бесструктурная полоса, появление которой, по-видимому, обусловлено переносом заряда $S^{2-} \rightarrow Dy^{3+}$; ее интенсивность постепенно возрастает с увеличением содержания добавки вплоть до 9-11% масс., а при дальнейшем увеличении содержания добавки наблюдается резкий скачок интенсивности. Что касается ближнего ИК-диапазона спектра, в нем наблюдается несколько полос $4f-4f$ переходов, интенсивность которых изменяется немонотонным образом. Изменение характера спектров, особенно в видимом диапазоне, отражается на окраске образцов: так, если для образцов, содержащих 5,0 и 7,0 % масс. Dy_2S_3 , она имеет серую, со слабым розоватым оттенком окраску, то, начиная с 9,0 % масс. добавки, проявляется явно красная окраска образцов.

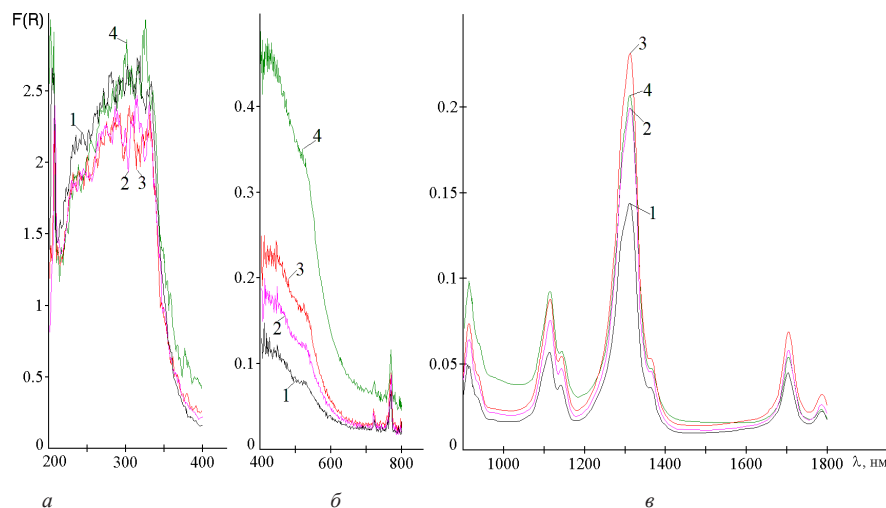


Рис. 3 – Спектры диффузного отражения образцов ПОМ ZnS производства КНР с легирующей добавкой Dy_2S_3 в УФ (а), видимом (б) и ближнем ИК (в) диапазонах спектра: 1 – 5,0; 2 – 9,0; 3 – 11,0; 4 – 14,0 % масс. Dy_2S_3

Возможно, это указывает на появление отдельной фазы Dy_2S_3 , содержание которой резко возрастает при дальнейшем введении добавки, если считать, что содержание легирующей добавки Dy_2S_3 в 8 % масс. (среднее арифметическое значение между 7,0 и 9,0 % масс.) является предельно высоким для полного протекания обменной реакции (4), то возможное содержание ZnO в сульфиде цинка производства КНР можно оценить в 3,4 % масс. Это значение весьма близко к значению, рассчитанному по результатам химического анализа.

Испытания ПОМ ZnS производства КНР, очищенного от оксидных примесей по реакциям (9,10) путем термического испарения в вакууме, показали существенное улучшение свойств материала и покрытия из него (табл. 2). Так, значительно повысилась механическая прочность нанесенного из него покрытия – до уровня, соответствующего группе 0, которая превышает таковую даже для «стандартного» материала (ПОМ ZnS производства НМТ); при этом оптические параметры покрытия существенно не изменились.

Таблица 2
Результаты испытания материалов путем термического испарения в вакууме, $T_{\text{подл.}} = 140^\circ\text{C}$

ПОМ	Физическая толщина пленки, нм	Показатель преломления ($\lambda=500\text{нм}$)	Чистка салфеткой со спиртом	Механическая прочность, об./группа	Примечание
ZnS _{станд.}	660	2,35	выдерживает	6000 / 0	Режим нанесения спокойный
ZnS _{кит.}	660	2,35	выдерживает	2000 / 2	Режим нанесения спокойный
ZnS _{кит.} (после очистки)	660		выдерживает	8000 / 0	Режим нанесения спокойный

Согласно ОСТ3-1901-85 механическую прочность оценивали по числу оборотов на истирание, которое выдерживает покрытие при испытании на приборе СМ-55.

Таким образом, очистка ПОМ ZnS от оксидной примеси путем последовательного сульфидирования и удаления остатков сульфидирующего агента приводит к значительному повышению механической прочности получаемых из него тонких пленок, что очень важно при практическом применении таких покрытий в готовых изделиях.

Литература

1. *Справочник технолога-оптика* / Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. / Под ред. М.А.Окатова. – 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Политехника, 2004. — 679 с.
2. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Klocek P. (Ed.) — New-York. Basel. Hong Kong.: Marcel Dekker Inc., 1991. — 613 p.
3. *Friz M., Waibel F. Coating materials // Optical Interference Coatings* / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds) Springer-Verlag, Berlin. - 2003- p.105-130.
4. *Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др.* Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения / Неорган. материалы. — 1980. — Т. 26, N 12. — С. 2472—2475.
5. *Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений АП-BVI.* Справочник / В.В. Томашек, В.И. Грищев-Киев: Наукова думка, 1982. 168 с.
6. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Антонович В.П. та ін.* Розробка і властивості халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики, що функціонує у екстремальних умовах / Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – № 1(5). – С.89-98.
7. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В. та ін.* Особливості взаємодії ZnO з сульфогторидами лантанідів / Фіз. хім. твердого тіла. – 2011 – Т. 12, №3. – С. 676 – 683.
8. *Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Магунов І.Р. та ін.* Плівкоутворюючі матеріали та багат шарові покриття інтерференційної оптики ІЧ – технологічних лазерів. / Наука та інновації.– 2009.– Т. 5, №6.– С. 5-10.
9. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В. и др.* Исследование взаимодействия в системе ZnS(ZnO)-Dy₂S₃ / Журн. неорган. химии. – 2013.–Т. 58, № 9.–С.1154-1158.
10. *Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Кочерба Г.І., та ін.* Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ / Фізика і хімія твердого тіла.– 2001.–Т.2, №3.–С.351–360.
11. *Животисцев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. – М.: Наука.- 1975.-200 с.
12. *Чивирева Н.А., Стоянова І.В., Магунов І.Р.* Определение химических форм компонентов в сульфогторидах лантанидов и продуктах их взаимодействия с оксидом цинка / Укр. хім. журн. – 2012. – Т. 78, №4. – С. 120 – 124.
13. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Садковська Л.В.* Взаимодействие в системе ZnS-ZnO-Sb₂S₃. / Укр. хім. журнал. – 2011. –Т.77, №12. – С.78-82.
14. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Чигринов В.Е. и др.* Патент України на корисну модель №78486. Спосіб очистки оптичного матеріалу цинку сульфідом від оксидних домішок / Заявка у 2012 09004; заявл. 23.07.2012, опубл. 25.03.2013, Бюл. №6.– 4 с.
15. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Садковська Л.В.* Спосіб одержання високоочищеного цинку сульфідом для інтерференційної оптики. Патент України на корисну модель №62653 (51) МПК C01G 9/08 (2006.01) № 2011 01085, заявл. 31.01.2011 р., від 12.09.2011 р.
16. *Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Чигринов В.Е.* Особливості ІЧ – спектроскопії нанокмполітиів на основі CeO₂ і GeO / Фіз. і хім. тверд. тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1006 – 1010.
17. *Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В.* Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO-GeO₂ та Ge-GeO₂(SnO₂) / Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 91 – 95.

Стаття надійшла до редакції 14.01.14

**В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, Н. О. Чівірева¹, І. В. Стоянова¹,
В. Е. Чигринов², О. С. Мазур¹, Є. В. Тімухін¹, О. В. Мозкова²,
Г. І. Кочерба³**

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

² Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал»,
8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

³ СНВП «Нові матеріали і технології», 86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, e-mail: nmt@paco.net

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ ZnS НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

Резюме

Вивчено склад й властивості плівкоутворюючого матеріалу ZnS, що містить оксидні домішки. Методами хімічного аналізу і спектроскопічного дослідження продуктів обмінних реакцій встановлено вміст ZnO на рівні 3-4 % мас., а також наявність полісульфідних груп. Матеріал виявляє низький рівень технологічності у процесі термічного випаровування у вакуумі й експлуатаційних параметрів одержуваних покриттів. Термообробка із застосуванням Sb₂S₃ у якості сульфуючого агента, а потім Ge призводить до видалення небажаних домішок та істотного поліпшення якості матеріалу й покриттів.

Ключові слова: плівкоутворюючий матеріал, сульфід цинку, легування, покриття.

**V. F. Zinchenko¹, I. R. Magunov¹, N. A. Chivireva¹, S. V. Stoyanova¹,
V. E. Chygrynov², O. S. Mazur¹, Ye. V. Timukhin¹, O. V. Mozkova²,
G. I. Kocherba³**

¹ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net

² Central Design Office «Arsenal», 8, Moscovska Str., 02010,
Kyiv, Ukraine, borisgor@i.com.ua

³ JV «New Materials and Technologies», 86 Lustdorfska Doroga Str.,
65080, Odesa, Ukraine, e-mail: nmt@paco.net

THE INFLUENCE OF ALLOYING FILM-FORMING MATERIAL ZnS ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COATINGS

Summary

The structure and properties of film-forming material ZnS containing oxide impurity are studied. Methods of the chemical analysis and spectroscopic research of products of exchange reactions establish the content of ZnO at level of 3-4 % mass, and also presence of polysulfide groups. Material shows a low level of adaptability to manufacture in the course of the thermal evaporation in vacuum and operational parameters of received coatings. Heat treatment with the application of Sb₂S₃ as the sulfuring agent, and then with Ge, results in the removal of undesirable impurity and the substantial improvement of the quality of material and coatings.

Keywords: film-forming material, zinc sulfide, alloying, coating.