

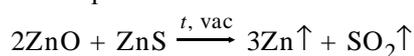
УДК 539.216.539.26:546.162

**В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Л.В. Садковская, И.В. Стоянова, Е.В. Тимухин,
Е.О. Витюкова, И.П. Ковалевская**

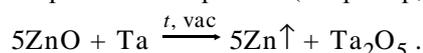
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ ZnS—ZnO—Sb₂S₃

Исследован характер взаимодействия между ZnO и Sb₂S₃ в интервале температур 500—700 °С. Методами РФА, спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии, а также термодинамических расчетов установлен обменный механизм реакций с отгонкой наиболее летучего из продуктов, Sb₂O₃. Конечным и единственным продуктом взаимодействия в системе является ZnS кубической модификации (сфалерит) без фазовых примесей. Таким образом удается произвести полное удаление кислородсодержащих примесей (в основном ZnO) из сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Сульфид цинка служит основой создания целого ряда оптических материалов, в частности люминофоров, материалов для интерференционной оптики, пигментов и т.д. [1—3]. Производимый различными методами продукт, кроме основного вещества, содержит (зачастую в заметном количестве) кислородсодержащие примеси (оксид, гидроксид, карбонат, сульфат цинка и др.). В силу различных причин они не нормируются производителями продуктов. Указанные примеси, в случае использования ZnS как исходного материала для нанесения тонкослойных покрытий с высоким показателем преломления термическим испарением в вакууме, ухудшают оптические и эксплуатационные параметры интерференционной оптики. Это обусловлено возможностью протекания в глубоком вакууме и при высоких температурах реакций взаимодействия оксидной примеси с базовым материалом:



либо с материалом испарителя (например, тантал):



Летучий в этих условиях металлический цинк, конденсируясь в покрытии вместе с сульфидом цинка, формирует центры оптического поглощения и рассеивания, что также приводит к механическим напряжениям. Помимо этого, кислородсодержащие примеси являются причиной возникновения „провалов” в области 14—15 мкм, что ограничивает область прозрачности оптической керамики на основе ZnS [4].

Поэтому максимально возможному устранению кислородсодержащих примесей в ZnS в по-

следнее время уделяется значительное внимание.

Недавно нами разработан целый ряд легирующих добавок — преимущественно сульфидов лантанидов, связывающих ZnO за счет обменных реакций в менее реакционноспособную форму — оксосульфиды лантанидов [5—7]. В то же время методы полного удаления кислородсодержащих примесей из сульфида цинка к настоящему времени не разработаны. Более того, это касается и количественной оценки содержания примесей.

Цель настоящей работы — изучение возможности применения Sb₂S₃ в качестве сульфидирующего агента либо сульфидирующей добавки с одновременным удалением летучих оксидных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных реагентов используются: оксид цинка (ZnO), полученный прокаливанием гидроксокарбоната цинка состава 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O квалификации ос.ч. при 1250 °С с последующим охлаждением в эксикаторе над CaCl₂; сульфид цинка (ZnS) и сульфид сурьмы (III) (Sb₂S₃) производства СНПП „Новые материалы и технологии”, Одесса (ТУ ВЗ-639-88 и ТУ ВЗ-613-84 соответственно). Сульфид цинка получен по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [8], а сульфид сурьмы — сплавлением компонентов в эвакуированной ампуле. По содержанию хромофорных примесей (Cu, Fe, Cr) — на уровне 10⁻³ % — вещества соответствуют квалификации ос.ч. Содержание ZnO в ZnS не нормируется, однако сам способ синтеза — из серы и порошка металлического цинка марки ПЦ1, содержащего до 4 % мол. ZnO, — указывает на возможность присутствия оксидной примеси — в виде отдель-

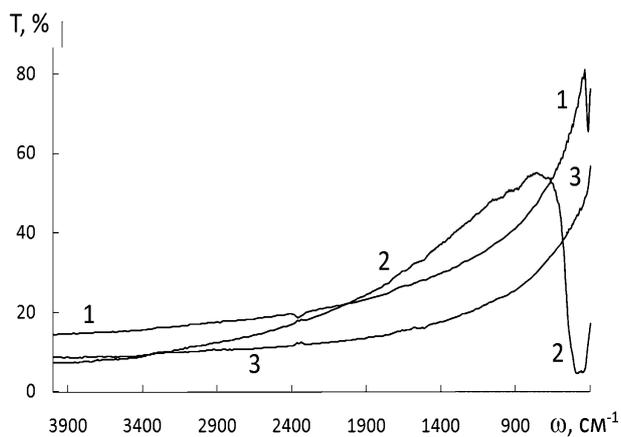
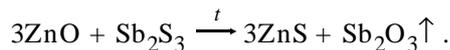


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов системы ZnS—ZnO—Sb₂S₃: 1 — ZnS; 2 — ZnO; 3 — Sb₂S₃.

ной фазы ZnO либо его твердого раствора в ZnS. Образованию твердого раствора благоприятствует значительное содержание вюрцита в продукте СВС, поскольку ZnO кристаллизуется в аналогичной (гексагональной) структуре. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 1): на ИК-спектре в области 400—500 см⁻¹ выявлены скрытые и явный пик поглощения, соответствующие валентным колебаниям Zn—O в решетке ZnS. Последнее следует из сравнения положения и интенсивности указанных пиков с полосой решеточных колебаний в оксиде цинка (рис. 1, кривая 2), а также наличия рефлексов фазы ZnO в сульфиде цинка на рентгеновской дифрактограмме последнего. На ИК-спектре сульфида сурьмы полос поглощения в области 500—800 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям связей Sb—O, не обнаружено (рис. 1, кривая 3). Рентгенофазовый анализ (РФА) подтвердил однофазность ZnO (гексагональная структура) и Sb₂S₃ (ромбическая); в то же время образец ZnS содержит как сфалеритную (кубическая структура), так и вюрцитную (гексагональная) модификации. Как следует из спектров диффузного отражения, ZnS и ZnO содержат полосы поглощения в УФ-диапазоне со слабым „хвостом” поглощения в видимом диапазоне спектра (рис. 2, кривые 1, 2). Сульфид сурьмы непрозрачен в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра (полоса поглощения с максимумом при 740 нм) (рис. 2, кривая 3).

Предварительно исследована возможность сульфидирования отдельной фазы ZnO с помощью Sb₂S₃. Предполагаемый механизм сульфиди-

рующего действия Sb₂S₃ на ZnO заключается в обменной реакции между ними по схеме:



Термодинамическая оценка ($\Delta G_T^0 = -130$ кДж/моль при $T=873$ К) позволяет положительно ответить на вопрос о возможности реакции.

Термообработку шихты ZnO + Sb₂S₃ производили в атмосфере глубоко очищенного аргона в высокотемпературной трубчатой (горизонтальной) печи РНТС 80-450 производства фирмы Nabetherm (Германия) с автоматическим регулированием температуры с точностью ± 1 °С. Выбор режима термообработки следует из необходимости учета нескольких факторов:

а) проведения процесса в жидкофазной области одного из реагентов, а именно, Sb₂S₃ ($t_{\text{пл}} \sim 560$ °С);

б) проведения процесса взаимодействия при минимальной упругости пара Sb₂S₃ (менее 0.1 мм рт.ст.) и максимальном соотношении упругости паров одного из летучих продуктов реакции Sb₂O₃ и сульфида сурьмы (следует отметить, что летучесть ZnO и ZnS в этой области ничтожно мала);

в) проведения полной отгонки летучего продукта Sb₂O₃ в жидкофазном режиме ($t_{\text{пл}} \sim 660$ °С).

Как следует из температурных зависимостей упругости паров Sb₂S₃ и Sb₂O₃ (рис. 3), построенных по данным работы [9], наиболее благоприятное соотношение $P_{\text{Sb}_2\text{O}_3}/P_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ находится в температурном интервале 550—700 °С. С учетом изложенного выше нами выбраны температуры тер-

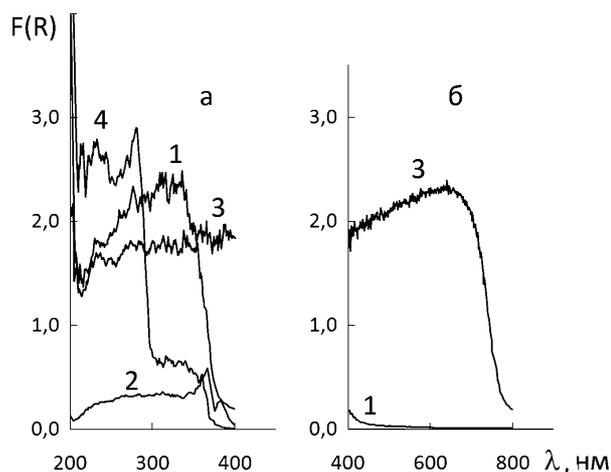


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в УФ (а) и видимом (б) диапазонах образцов системы ZnS—ZnO—Sb₂S₃: 1 — ZnS; 2 — ZnO; 3 — Sb₂S₃; 4 — Sb₂O₃.

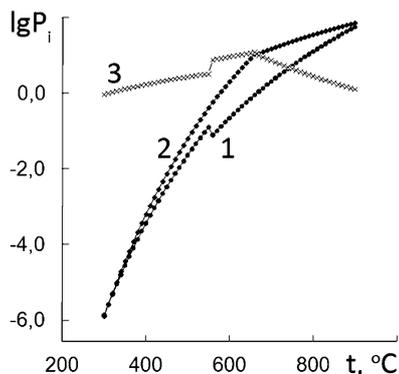


Рис. 3. Температурные зависимости упругостей паров в полулогарифмических координатах: 1 — Sb_2S_3 ; 2 — Sb_2O_3 ; 3 — их соотношение.

мообработки 600 и 700 °С, а длительность, соответственно, 4 и 3 ч. Также исследовано влияние температуры и продолжительности термообработки на степень взаимодействия между ZnO и Sb_2S_3 . Для этого образцы шихты, состоящей из компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, подвергали последовательной ступенчатой термообработке (в течение 2 ч на каждой ступени) при температурах 500, 600 и 700 °С. Исходя из оценочного значения содержания ZnO в сульфиде цинка 3–5 % мол., проведено также сульфидирование СВС продукта с помощью Sb_2S_3 . Для этого приготовлены прессованные образцы, содержащие смесь ZnS (с примесью ZnO) и Sb_2S_3 (1 и 3 % мол. соответственно). Образцы спекали в указанном выше ступенчатом режиме, а в случае необходимости проводили дополнительную термообработку для отгонки избыточного количества Sb_2S_3 , о наличии которого судили по черной либо темносерой окраске образца.

Идентификацию образцов проводили методом количественного рентгеновского фазового анализа (РФА) на автоматизированной установке ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение). ИК-спектры в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ записывали на спектрометре Shimadzu FT IR 8400S с Фурье-преобразованием. Для записи спектра образцы измельчали с предварительно прокаленным KBr (ч.д.а.) в соотношении 1:20. Электронные спектры диффузного отражения (СДО) снимали на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin Elmer) в УФ (200–400 нм), видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра; образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO . Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (4)$$

где R — относительное отражение; k , s — коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты спектроскопии диффузного отражения образцов системы $ZnO\text{--}Sb_2S_3$, прошедших термообработку при 500, 600 и 700 °С, представлены на рис. 4. Как следует из представленных данных, уже при 500 °С наблюдается заметное взаимодействие между компонентами, что проявляется в изменении характера спектра в видимом и УФ-диапазонах по сравнению с таковым для исходной шихты (рис. 4, кривые 1, 2). С повышением температуры термообработки различия в СДО усиливаются, и спектр образца, прокаленного при 700 °С (рис. 4, кривая 4), становится весьма близким к спектру ZnS как по интенсивности, так и по положению полос поглощения. Следует отметить, что СДО образца, прошедшего термообработку при 600 °С, содержит дополнительно интенсивную полосу поглощения с максимумом при ~400 нм, видимо, принадлежащую промежуточным продуктам взаимодействия ($ZnSb_2S_4$ либо твердому раствору Sb_2S_3 в Sb_2O_3). Их наличие подтверждают также данные РФА.

Длительная последовательная термообработка шихты стехиометрического соотношения $ZnO : Sb_2S_3 = 3:1$ при 600 и 700 °С приводит в конечном итоге к получению продукта, нацело состоящего

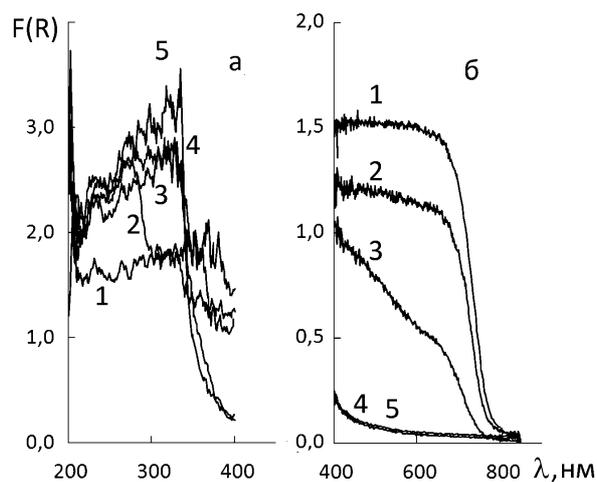


Рис. 4. Влияние термообработки на характер спектров диффузного отражения в УФ (а) и видимом (б) диапазонах образцов системы $ZnO\text{--}Sb_2S_3$: 1 — исходная шихта; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700 °С (по 2 ч); 5 — конечный продукт (600 °С, 4 ч + 700 °С, 3 ч).

из сфалерита (кубической модификации ZnS). Интересно отметить, что потери массы шихты при указанных температурах (9.3 и 22.0 % соответственно) коррелируют со значениями упругости пара Sb_2O_3 (рис. 3). В случае образца, содержащего недостаточное количество Sb_2S_3 ($ZnO : Sb_2S_3 < 3:1$), одним из продуктов реакции, кроме ZnS, является сложный оксид состава $ZnSb_2O_4$ (наиболее устойчивое соединение в системе $ZnO-Sb_2O_3$). Следует заметить, что цвет возгона (белый с сероватым оттенком) подобен окраске образца Sb_2O_3 , полученного сжиганием сульфида сурьмы путем прокаливании на открытом воздухе при 700 °С. ИК-спектр этого образца (рис. 1, кривая 4), кроме характерных для Sb_2O_3 полос валентных колебаний связей Sb–O, содержит также полосы поглощения, свойственные SO_3 -группам.

Что касается взаимодействия Sb_2S_3 с образцами ZnS (ZnO), РФА однозначно указывает на изменение фазового состава последних (исчезновение фаз вюрцита и ZnO). Фаз Sb_2S_3 и Sb_2O_3 , а также твердых растворов на их основе не обнаружено. Изменение окраски также свидетельствует о существенном влиянии добавки Sb_2S_3 . Так, образец, содержащий 1 % мол. Sb_2S_3 , уже после термообработки при 600 °С приобретает белый, с бежевым оттенком, цвет, причем в возгоне не отмечено даже следов Sb_2S_3 (отсутствует оранжевый налет в холодных частях реактора). После термообработки при 700 °С появляется довольно много возгона белого и совсем немного — оранжевого и черного цветов. В случае образца, содержащего 3 % мол. добавки Sb_2S_3 , после термообработки при 600 °С сохраняется его черная окраска, и лишь после прокаливании при 700 °С поверхность его приобретает темно-серый цвет (в разломе черная окраска сохраняется). В результате нескольких термообработок (до 4) для отгонки избытка Sb_2S_3 удастся добиться почти полного устранения темного оттенка образца. Спеченные таблетки отличаются высокой твердостью и прочностью, хотя они, как это следует из наблюдения их на изломе под микроскопом, пронизаны множеством микропор, что обусловлено испарением летучих компонентов (Sb_2O_3 и Sb_2S_3). Спектры ДО указанных образцов практически не различаются между собой и подобны таковым для исходного образца ZnS, не прошедшего термообработку с Sb_2S_3 . В то же время характер ИК-спектров ZnS после термообработки с сульфидом сурьмы существенно изменя-

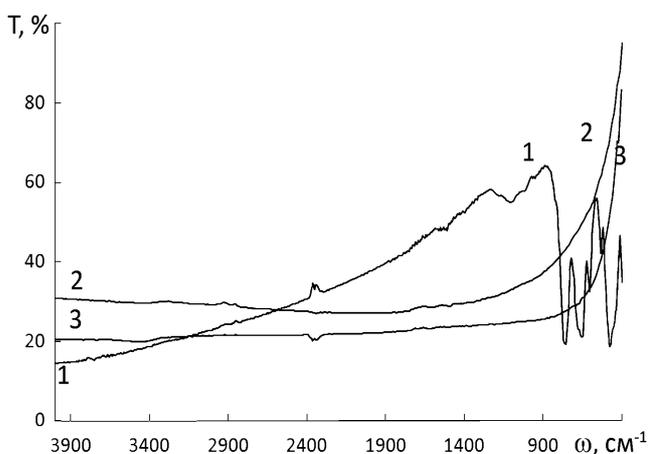


Рис. 5. ИК-спектры пропускания продуктов взаимодействия в системе $ZnS-ZnO-Sb_2S_3$: 1 – Sb_2O_3 ; 2 – $ZnS-Sb_2S_3$ (1 % мол.); 3 – $ZnS-Sb_2S_3$ (3 % мол.).

ется (рис. 5, кривые 2, 3). На них отсутствуют характерные пики поглощения связей Zn–O, причем образец с добавкой 1 % мол. Sb_2S_3 отличается более высоким пропусканием, чем с добавкой 3 % мол., что, очевидно, объясняется влиянием следов непрореагировавшего и не полностью отогнанного сульфида сурьмы.

РЕЗЮМЕ. Досліджено характер взаємодії між ZnO та Sb_2S_3 в інтервалі температур 500–700 °С. Методами РФА, спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ-спектроскопії, а також термодинамічних розрахунків встановлено обмінний механізм реакцій з відгонкою найлеткішого з продуктів взаємодії, Sb_2O_3 . Кінцевим і єдиним продуктом взаємодії у системі є ZnS кубічної модифікації (сфалерит) без фазових домішок. Таким чином вдається провести цілковите видалення оксигенвмісних домішок (переважно ZnO) зі сульфїду цинку, одержаного методом самопоширюваного високотемпературного синтезу.

SUMMARY. Character of the interaction between ZnO and Sb_2S_3 in the temperature interval from 500 to 700 °C is studied. By the methods of XRPDA, diffuse reflectance spectroscopy, IR spectroscopy as well as by the thermodynamic calculations it has been established an exchange mechanism of the reaction with sublimation of the most volatile among products of the interaction, namely Sb_2O_3 . ZnS of cubic modification (sfalerite) without phase admixtures is a resulting and only product of the interaction in the system. In such a manner it becomes possible to carry out an entire removal of oxygen-containing admixtures (presumably, ZnO) from zinc sulphide obtained by the self-propagating high-temperature synthesis.

1. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. -М.: Наука, 1987.
2. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика, 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. М.А. Окатова. -СПб.: Политехника, 2004.
3. Handbook of Infrared Optical Materials / Ed. P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991.
4. Абельситов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А. Абельситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
5. Пат. 42231 Україна (51), МПК (2009) G02B 5/28. -Опубл. 25.06.2009; Бюл. № 12.
6. Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. // Фізикохім. тв. тіла. -2007. -8, № 3. -С. 441—450.
7. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I. et al. // Chemistry of Metals and Alloys. -2010. -3, № 3-4. -P. 75—82.
8. Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др. Неорган. материалы. -1980. -26, № 12. -С. 2472—2475.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 18.03.2011

УДК 544.012-016;544.032.4+532.133

В.В. Моренко

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ БАРИЯ И БОРА

Определены величины вязкости стеклообразующего расплава $\text{V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ в интервале температур 1320—1420 К. После быстрой закалки растворителя выполнен рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации. Полученные результаты сопоставлены с подобными характеристиками других оксидных систем.

ВВЕДЕНИЕ. Преимущественно для получения пленочных и объемных монокристаллов ферритов раствор-расплавным методом используются оксидные растворители. В работах [1—3] нами было показано, что из растворов-расплавов на основе растворителей $\text{PbO—V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ можно получать объемные монокристаллы гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Для выполнения ростовых экспериментов применялись невысокие скорости охлаждения ($\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ град/с), соответственно, и размеры полученных частиц были достаточно велики — чешуйчатые кристаллы толщиной 10 мкм и 3 мм в плоскости. Известно, что наноразмерные порошки гексаферрита бария используются в современных наукоемких технологиях — медицина [4], строительство [5] и создание носителей со сверхвысокой плотностью информации [6]. Дисперсность выращиваемых частиц феррита большей частью зависит от скорости закалки системы, вязкости расплавленного растворителя и его склонности к стеклованию [6]. Целью данной работы было изучение зависимости вязкости расплавов растворителя $\text{V}_2\text{O}_3\text{—BaO—}$

BaF_2 от температуры и качественный анализ продуктов быстрой закалки расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для проведения экспериментов было использовано оборудование, описанное в работах [1—3]. Вязкость высокотемпературного расплава определяли вибрационным методом с использованием платиновой пластинки [7], плотность расплава — по методике, описанной в работе [8]. Быструю закалку расплава производили, сливая жидкий расплав в охлаждаемые водой емкости. Оптические наблюдения выполняли на оптических микроскопах МБС-2. Для получения микрофотографий использовали фотоаппарат Panasonic DMC-FS5. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации осуществляли на установке ДРОН-3. Для приготовления многокомпонентных расплавов и проведения дополнительных операций были использованы реактивы марок ч.д.а. и ос.ч. Перед использованием реактивы просушивали в муфельной печи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе были сопоставлены характеристики следующих оксидных систем: $\text{PbO—V}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2$ [2] (1), $0.40\text{V}_2\text{O}_3$