

В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, І. В. Стоянова¹, О. С. Мазур²,
О. В. Стамікосто¹, І. П. Ковалевська¹

Особливості взаємодії ZnO з сульфоторидами лантанідів

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

² Одеський національний політехнічний університет, пр. Шевченка, 1, м. Одеса, 65044, Україна

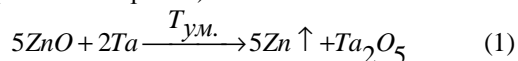
Встановлено характер взаємодії між ZnO та сульфоторидами лантану, самарію та тулію. Методом рентгенівського фазового аналізу виявлено факт зникнення вихідних реагентів і виникнення нових фаз – ZnS, LnOF, TmS та не ідентифікованих сполук. Перебіг реакцій обміну підтверджено спектроскопією дифузного відбиття, а саме, зміною характеру смуг поглинання в УФ діапазоні спектру, а також гіпсохромним зсувом піків 4f-4f електронних переходів у йонах Sm(III) та Tm(III) в ІЧ діапазоні. Наявність йонів Sm(II) та Tm(II) у продуктах взаємодії показано методом люмінесцентної спектроскопії. Показано принципову можливість прогнозування напряму процесу подвійного обміну та придатність сульфоторидів лантанідів як сульфідуючої добавки до плівкоутворюючого матеріалу ZnS з метою інактивації оксигенвмісних домішок.

Ключові слова: цинк оксид, цинк сульфід, сульфоторид лантаніду, реакція подвійного обміну, плівкоутворюючий матеріал, спектроскопія дифузного відбиття.

Стаття постуила до редакції 22.03.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Сульфід цинку є одним з найважливіших плівкоутворюючих матеріалів з високим показником заломлення для інтерференційної оптики [1 - 6]. Проте, матеріал, синтезований різними методами, містить певну кількість ZnO у вигляді окремої фази або твердого розчину у ZnS [7]. Домішки ZnO мають суттєво погіршувати оптичні й експлуатаційні властивості отримуваних з ZnS покриттів. Справа у тім, що домішка оксиду цинку, як показують термодинамічні розрахунки для $T = T_{ум.}$, тобто технологічної температури випаровування при нанесенні покриття з ZnS (1179 К [1]), взаємодіє з Ta (матеріалом випарника) за схемою:



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

У той же час основний матеріал, ZnS з матеріалом випарника не реагує ($\Delta G_{T_{ум.}}^0 = +159 \text{ кДж/моль, тобто } > 0$). Отже,

наявність оксидної домішки має призводити до забруднення покриття надлишковим металом як і наслідок, до погіршення його оптичних й експлуатаційних властивостей.

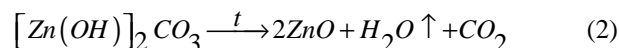
У роботі [8] в якості легуючої добавки (тобто такої, що зв'язує оксидну домішку) використано сульфід лантанідів.

В даній роботі з'ясовано можливість застосування сульфоторидів лантанідів в якості легуючих добавок до плівкоутворюючого матеріалу ZnS з метою зв'язування наявної у ньому оксидної домішки. З цією метою вивчено характер взаємодії у модельній системі ZnO-LnSF (Ln – La, Sm, Tm), в яких застосовано сполуки лантану та лантанідів першої (Sm) й другої (Tm) половин лантанідного ряду.

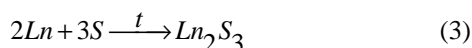
Відомо, що лантаніди утворюють різноманітні сполуки, що містять різні аніони, зокрема, оксосульфіди, оксофториди, сульфоториди [9, 10]. Останнім часом поживався інтерес дослідників до сульфоторидів складу LnSF (Ln – La ÷ Lu) [11]. Нещодавно синтезовано фази сульфоторидів лантанідів дещо відмінного складу, а саме, Ln₃S₂F₄, що містять, крім йонів Ln(III), також Ln(II), тобто різновалентні атоми лантанідів [12]. Це призводить до деформації кристалічної ґратки сульфоториду, в якій помітно зростає співвідношення параметрів c/a. Нами виявлено оптимальні умови появи таких фаз навіть при стехіометричному співвідношенні Ln₂S₃ до LnF₃ [13].

I. Методика експерименту

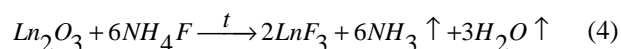
Моделювання процесів взаємодії оксидної домішки до ZnS з легуючою добавкою, тобто сульфотриоксидом лантаніду, проведено на базі ZnO, що отримано шляхом термічного розкладання гідроксокарбонату цинку за схемою:



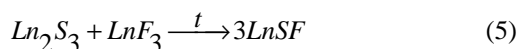
Одержаний продукт мав вигляд білого пухнастого порошку. В якості вихідних продуктів для синтезу легуючих добавок – сульфотриоксидів лантану, самарію й тулію – взято заздалегідь синтезовані сульфідів La₂S₃, Sm₂S₃ і Tm₂S₃ та фториди LaF₃, SmF₃ і TmF₃. Сульфідів лантанідів одержано синтезом з елементних металів та сірки шляхом тривалої термообробки в ампулах з кварцового скла:



Фториди лантанідів (виробництва СНВП „Нові матеріали та технології”, м. Одеса) одержано твердофазним фторуванням оксидів лантанідів фторидом амонію:



Синтез сульфотриоксидів за схемою:



проводили шляхом тривалого (~ 6 год.) прожарювання таблетованих сумішей фторидів й сульфідів лантанідів у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі РНТС 80-450 виробництва фірми Nabertherm (Німеччина) в

інертному середовищі (аргон з додатковою очисткою) при 900 – 1100 °С. Аналогічним чином, шляхом термообробки сумішей при 900 °С вивчали процеси взаємодії між ZnO та сульфотриоксидами лантанідів.

Фазовий склад продуктів ідентифікували методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на автоматизованому апараті ДРОН-ЗУМ. Дифракційні спектри отримували у режимі безперервної зйомки із застосуванням Cu Kα – випромінювання.

Запис спектрів дифузного відбиття (ДВ) в координатах F(R) = f(λ), де F(R) – функція Кубелки-Мунка, описуваної рівнянням:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

де R – відносне відбиття (щодо надимленого MgO), k – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання проводили на спектрофотометрі Lambda 9 виробництва фірми Perkin-Elmer (США, Швеція) зі спеціальною приставкою у кюветах із товщиною шару порошкоподібного матеріалу не менш як 3 мм в інтервалі довжин хвиль 200 - 2500 нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

Спектри люмінесценції реєстрували на дифракційному спектрофотометрі Fluorolog FL3-22 виробництва фірми Jobin Yvon (Франція).

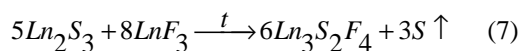
II. Результати експерименту та їх обговорення

Дані РФА (табл. 1) свідчать, що у випадку синтезу сульфотриоксиду лантану утворюється лише одна фаза складу LaSF структурного типу PbFCl тетрагональної сингонії, без будь-яких фазових домішок, бежевого кольору (вихідні реагенти, La₂S₃ та LaF₃ мали жовтий та білий кольори, відповідно). При синтезі сульфотриоксидів самарію й тулію, крім звичних фаз складу SmSF та TmSF, утворюються (у випадку тулію – у переважній кількості) сторонні

Таблиця 1
Дані РФА системи ZnO-LnSF (Ln – La, Sm, Tm) після термообробки при 900°C

Система	Забарвлення	Фазовий склад системи
LaSF	Беж	LaSF тетр., без фазових домішок
ZnO - LaSF	Біле	ZnS гекс., LaOF тетр., домішка ZnO
SmSF	Жовте з сіруватим відтінком	SmSF тетр., x – фази (домішка)
ZnO - SmSF	Біле	SmOF гекс., x - фази
TmSF	Сірувате	TmSF (деформ.), TmF ₃ (домішка), x - фази
ZnO - TmSF	Біле	TmS (деформ.), ZnO (домішка), x - фази

фази. Як зазначено вище, вони можуть бути ідентифіковані як змішані сульфотриди різновалентних лантанідів (Ln(III) та Ln(II)) складу $Ln_3S_2F_4$. Їх утворення за умов 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 фтор сполук нез'ясованого складу. Особливо значні зміни кольору (з рожево-коричневого на жовтий) відбуваються при утворенні сульфотриду самарію.

Додаткове підтвердження утворення сульфотридів лантанідів різного складу дають їх спектри дифузного відбиття (рис. 1, 2, 4, криві 1, табл. 2). Дійсно, спектри ДВ продуктів синтезу LnSF певною мірою є проміжними між такими для LnF₃ та

Ln₂S₃, значно відрізняючись одне від одного в УФ діапазоні (особливо, це стосується продуктів синтезу сульфотриду тулію). Це є ознакою, особливо у випадку сульфотридів самарію та тулію, утворення сполук Ln(II).

Продукти взаємодії ZnO з сульфотридами лантанідів суттєво відрізняються за своїм фазовим складом та кольором від вихідних реагентів та шихти (табл. 1). У випадку системи ZnO – LaSF колір змінюється на цілковито білий, що свідчить про зникнення LaSF. Дійсно, у продуктах виявлено ZnS високотемпературної (гексагональної) модифікації (із залишками ZnO) та LaOF тетрагональної сингонії. Отже, це є свідченням перебігу реакції сульфидування ZnO за ймовірною схемою:



На користь цього свідчать спектри дифузного відбиття (рис. 1), з яких випливає чітка зміна спектру

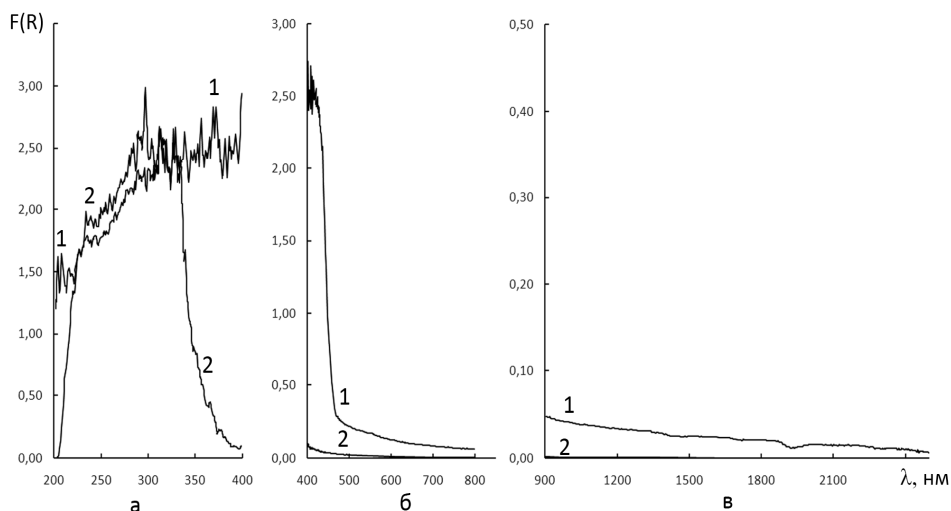


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектра зразків системи після термообробки: 1 – LaSF; 2 – ZnO-LaSF.

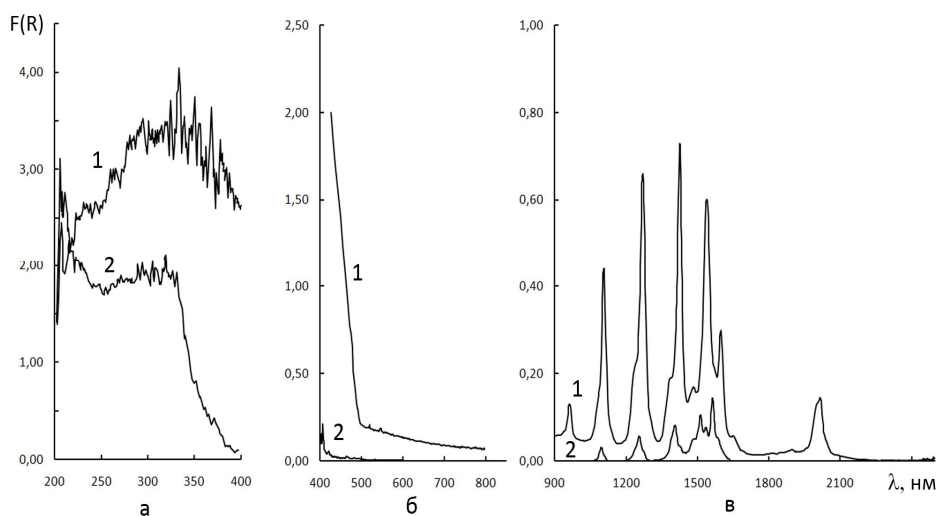
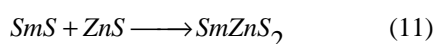
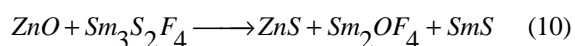
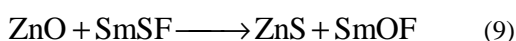


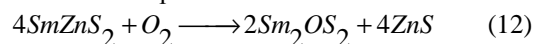
Рис. 2. Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектра зразків системи після термообробки: 1 – SmSF; 2 – ZnO-SmSF.

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.

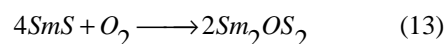
Значно складнішою є інтерпретація продуктів взаємодії ZnO з сульфогторидами самарію та тулію, що, пов’язано із різноманітністю фазового складу самої легуючої добавки та різновалентністю станів лантанідів. Так, у продуктах взаємодії ZnO зі сульфідом самарію достеменно ідентифіковано лише одну фазу – SmOF, решта ж маскується у вигляді різних не ідентифікованих фаз (табл. 1). Про перебіг реакцій за ймовірними схемами:



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. 2, табл. 2) в системі відбувається заміна зв’язків самарій – сульфур на зв’язки самарій – кисень, а також суттєве зменшення вмісту Sm(II). Про це свідчить помітний гіпсохромний зсув у видимому й УФ діапазонах спектру смуг переносу заряду $S^{2-} \rightarrow \text{Ln(III)}$ та $4f-5d$ переходів у Sm(II), а також піків $4f-4f$ переходів у Sm(III) в ІЧ діапазоні спектру. 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). Цікавим є факт значного зменшення

Таблиця 2

Положення смуг поглинання $4f-4f$ електронних переходів в сполуках Ln(III) та системах ZnO-LnSF (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 1520 1585 1955 1990
Sm ₂ S ₃		480	965 1110 1270 1290 1425 1530 1565 1625 1640 1940 1995
SmSF	300 330	530 565	960 1080 1105 1240 1270 1390 1430 1480 1540 1600 1650 1900 2000 2015
ZnO - SmSF	220	405 465 485 495	1090 1230 1250 1230 1260 1400 1420 1480 1510 1530 1560 1580 2020
TmF ₃	230 260 355	470 655 685 700 705 780 790 800 820 830	1160 1215 1240 1280 1380 1670 1685 1710 1750 1790 1820 1870 2270
Tm ₂ S ₃	300	400 430 470 670 700 790 800	1195 1225 1730 1795 1815 1880 2275
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	1170 1210 1635 1665 1690 1730 1755 1785 1850 1880 2280

Примітка.

Напівжирним шрифтом позначені положення найбільше інтенсивних піків поглинання.

Курсивом позначено плече (прихований пік) поглинання.

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. 3) у видимому діапазоні містить одну широкую 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.

Що стосується взаємодії ZnO з сульфотридами тулію (точніше, з його фазовими складовими), дані РФА не дають певної відповіді на питання про

характер змін у складі. На відміну від попередньої системи, 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. 1). 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 продуктиві 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:

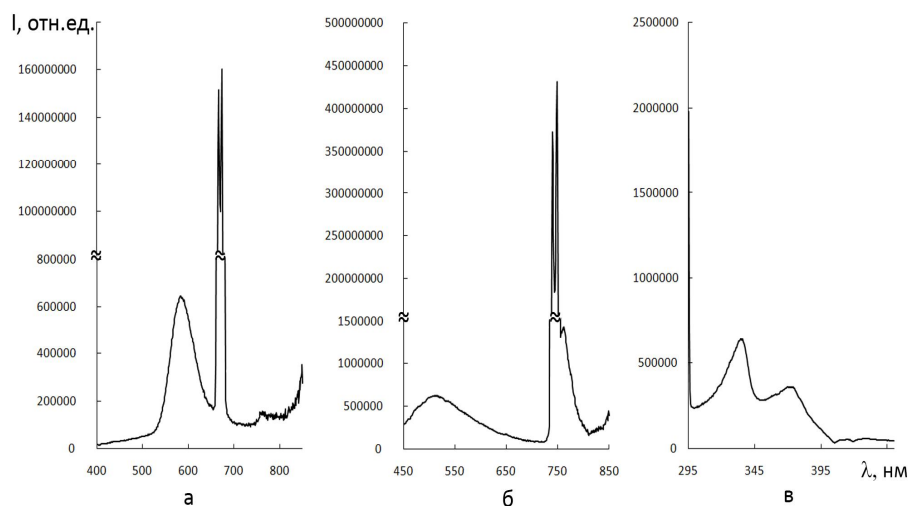
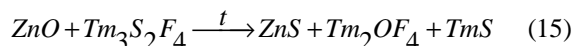
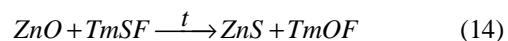


Рис. 3. – Спектри люмінесценції (а, б) й збудження (в) зразків системи ZnO-SmSF після термообробки: а – $\lambda_{зб.} = 335$ нм; б – $\lambda_{зб.} = 372$ нм; в – $\lambda_{люм.} = 582$ нм.

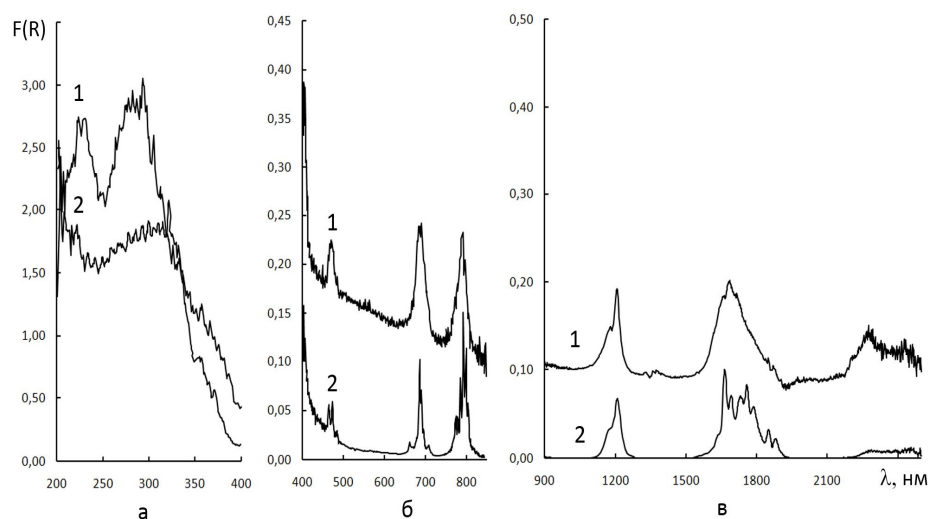
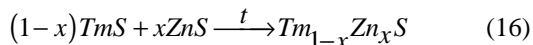


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектра зразків системи після термообробки: 1 – TmSF; 2 – ZnO-TmSF.



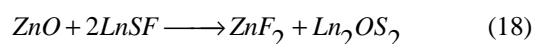
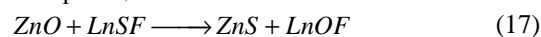
Через менший, ніж у Sm(II), розмір йонів Tm(II) у даному випадку, скоріш за усе, утворюється не складна сполука, а твердий розчин на базі TmS.

На спектрі ДВ (рис. 4) в УФ діапазоні спостерігаються ті ж зміни, що й у попередній системі, а саме, 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 сульфогторидів тулію, очевидно, пов’язана з переносом заряду $Tm^{2+} \rightarrow Tm^{3+}$. 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. 2). 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.

Спектри люмінесценції продуктів взаємодії ZnO з фазами сульфогториду тулію (рис. 5) 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 вищого вмісту залишкових йонів Tm(II) у продуктах взаємодії ZnO з TmSF та $Tm_3S_2F_4$ порівняно з попередньою системою. 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 → 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).

Отже, сульфідуюча дія сульфогторидів лантанідів (принаймні, у випадках LaSF й, частково, SmSF) є беззаперечною. Термодинамічні розрахунки, проведені для оцінки можливості сульфідуюння й фторування ZnO за допомогою сульфогторидів лантанідів вказують на ефективність першого з процесів й принципову неможливість другого. За відсутності термодинамічних даних для сульфогторидів, оксогторидів та оксосульфідів лантанідів розрахунки проводили без урахування термодинаміки утворення зазначених сполук. Оцінка можливості реакцій за схемами:



показує, що значення вільної енергії Гіббса є від’ємними у першому випадку й додатними – у другому, що свідчить на користь правильності вибору сульфогториду лантаніду як сульфідуючої добавки.

Зроблено спробу провести прогнозування процесів на основі „тріади” ознак (принципів) обмінної реакції.

Принцип мінімуму різниці кислотності – основності.

Дійсно, для схеми (17), $O_{ZnO} > O_{LnSF}$, а $O_{LnSF} > O_{ZnS}$, проте різниця у першому випадку є більшою, ніж у другому (тобто $\Delta O_{реагентів} > \Delta O_{продуктів}$). Слід зазначити, що аналогічним є розсуд щодо можливості реакції за схемою (18), отже цей принцип не дає чіткої вказівки про напрямок реакції.

Принцип максимальних йонності та ковалентності зв’язків у продуктах.

Стосовно реакції (17) слід зазначити, що ZnS містить найбільш ковалентні, а LnOF – найбільш йонні зв’язки серед цих сполук. Натомість у схемі

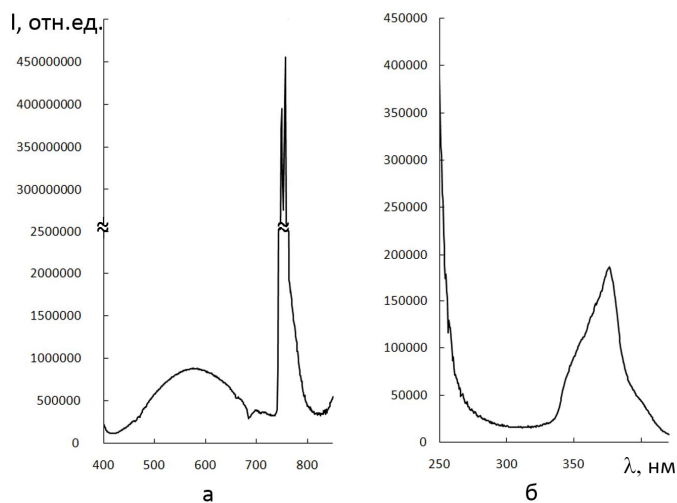


Рис.5. Спектри люмінесценції (а) й збудження (б) зразків системи ZnO-TmSF: а – $\lambda_{зб.} = 367$ нм; б – $\lambda_{люм.} = 440$ нм.

(18) така визначеність відсутня.

Принцип максимальної відповідності за Пірсоном [14].

Йони Zn^{2+} відносяться до кислот середньої (проміжної) жорсткості, тобто $K_{М-ж}$, 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 $Ln^{3+} - OF^{3-}$. Отже, реакція за схемою (17) матиме перевагу перед такою за схемою (18).

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 сульфотригідів в якості легуючої добавки до ZnS з метою інактивації домішки ZnO .

Висновки

1. Встановлено принципову можливість застосування сульфотригідів лантанідів як легуючих добавок до плівкоутворюючого матеріалу ZnS для

сульфідуювання оксигенвмісної домішки ZnO й зв'язування кисню в інактивну форму.

2. Методом РФА у системах $ZnO - LnSF$ ($Ln_3S_2F_4$) виявлено майже цілковите зникнення фаз реагентів й натомість виникнення фаз ZnS (у випадку системи $ZnO - LaSF$) та $LnOF$ (у випадку систем $ZnO - LnSF$ ($Ln - La, Sm$)). Через великий вміст фази $Tm_3S_2F_4$ у випадку сульфотригиду тулію у продуктах взаємодії ідентифіковано лише фазу TmS викривленої структури, яка, очевидно, є твердим розчином ZnS .

3. Спектри дифузного відбиття продуктів реакції та реагентів у досліджуваних системах суттєво різняться: в УФ діапазоні спектра продуктів взаємодії міститься характерна для ZnS смуга й спостерігається гіпсохромний зсув піків $4f-4f$ переходів у йонах $Ln(III)$, що пов'язано із заміною зв'язків $Ln - S(F)$ на $Ln - O(F)$.

4. Показано можливість прогнозування перебігу реакцій подвійного обміну, базуючись на термодинамічній оцінці й застосовуючи принципи кислотності – основності й м'якості – жорсткості за Пірсоном.

- [1] *Справочник технолога-оптика: Справочник.* / И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах, И.И. Духопел и др. Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова. Машиностроение, Ленингр. отделение, Л. 414 с. (1983).
- [2] Н.К.Морозова, В.А.Кузнецов *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства.* Наука, М. 200 с. (1987).
- [3] *Handbook of Infrared Optical Materials* // P. Klocek (Ed.). Marcel Dekker Inc., New-York. Basel. Hong Kong. 613 p. (1991).
- [4] *Технологические лазеры. Справочник.* / Г.А. Абильситов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. / Под общ. ред. Г.А. Абильситова Машиностроение, М. 2, 436 с. (1991).
- [5] M. Friz, F. Waibel. *Coating materials // Optical Interference Coatings* / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds), Springer-Verlag, Berlin, p.105-130 (2003).
- [6] *Справочник технолога-оптика* / М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. / Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб.и доп. Политехника, СПб. 679 с. (2004).
- [7] В.Н.Томашик, В.И.Грыцив. *Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A^IVB^VI .* Наукова думка, К. 168 с. (1982).
- [8] В.Ф.Зінченко, В.П.Антонович, І.Р.Магунов, Г.І.Кочерба, В.П.Соболь, О.В.Мозкова, Б.А. Горштейн. Плівкоутворюючі матеріали та багатошарові покриття інтерференційної оптики ІЧ – технологічних лазерів // *Наука та інновації*, 5(6),с. 5-10 (2009).
- [9] П.Г.Рустамов, О.М.Алиев, А.В.Эйнулаев, И.П.Алиев. *Хальколантанаты редких элементов (химия редких элементов).* Наука. М., 284 с (1989).
- [10] К.И.Портной, П.И.Тимофеева. *Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочник.* Металлургия, М. 480 с. (1986).
- [11] Th. Schleid, H. Grossholz. Über Fluoridsulfide (MFS) der Lanthanide (M = La-Nd, Sm, Gd-Lu) im A-Typ mit PbFCl-Struktur // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 627, S.2693–2699 (2001).
- [12] Th. Schleid. Yb₃F₄S₂: Eine gemischtvalentes Ytterbiumfluoridsulfid gemäß YbF₂·2YbFS // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 626, S. 2429–2431 (2000).
- [13] Н.М.Білявіна, В.Ф.Зінченко, Н.П.Єфрюшина, Н.О.Чивірьова, В.Я.Марків, В.П.Антонович, О.В.Мозкова, О.В.Стамікосто. Умови утворення та кристалічна структура сульфотригідів $Ln_3S_2F_4$ ($Ln=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm$) в продуктах синтезу ПУМ $LnSF$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 3(4) с. 625-632 (2002).
- [14] Дж.Хьюи. *Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ.* /Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. Химия, М. 696 с. (1987).

V. F. Zinchenko¹, I. R. Magunov¹, I. V. Stoyanova¹, O. S. Mazur²,
O. V. Stamikosto¹, I. P. Kovalevska¹

Peculiarities Of The Interaction Of ZnO With Lanthanides Sulfofluorides

¹ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net
² Odesa National Polytechnic University, Shevchenko Av., 1, 65044, Odesa, Ukraine

The character of interaction between ZnO and Lanthanum, Samarium and Thulium sulfofluorides is established. By the method of X-ray phase analysis the fact of vanishing of initial reagents and appearance of the new phases – ZnS, LnOF, TmS and non-identified compounds – has been revealed. The course of the exchange reactions is suggested by the diffuse reflectance spectroscopy, namely, by the change of the character of absorbance bands in the UV region of a spectrum and by the gypsochromic shift of the peaks of 4*f*-4*f* electronic transitions in Sm(III) and Tm(III) ions the IR interval. The presence of Sm(II) and Tm(II) ions in the products of the interaction is shown by the method of luminescence spectroscopy. The principal possibility of prognostication of the direction of the double exchange process and validity of lanthanides sulfofluorides as sulfurinating additives to the film-forming material ZnS with the purpose of inactivation of the oxygen – containing admixtures has been shown.