

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О.В. БОГАТСЬКОГО

ЧИГРИНОВ ВАЛЕНТИН ЕРЛЕНОВИЧ

УДК 539.26+546.162

**ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ ГЕРМАНІЙ-ХАЛЬКОГЕНІД (ОКСИД)
МЕТАЛУ ІІ-V ГРУП, СТРУКТУРА Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИТІВ ТА ПОКРИТТІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса – 2017

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у відділі хімії функціональних неорганічних матеріалів
Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Зінченко Віктор Федосійович,
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, м. Одеса, завідувач відділу хімії
функціональних неорганічних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
учений секретар інституту

доктор хімічних наук, доцент
Кокшарова Тетяна Володимирівна,
Одеський національний університет
ім.І.І.Мечникова МОН України,
професор кафедри неорганічної
хімії і хімічної екології

Захист відбудеться «28» вересня 2017 р. о 13:00 на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.219.01 у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

Автореферат розіслано «___» _____ 2017 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, канд. хім. наук



Снурнікова О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Впровадження новітніх технологій у різних галузях сучасної техніки ставить серйозні вимоги до пошуку й створення матеріалів із наперед заданими параметрами. Одним з важливих напрямів є розробка приладів інфрачервоної оптики, які відіграють суттєву роль у моніторингу довкілля, зокрема, і з систем космічного базування, а також вирішення проблеми підвищення обороноздатності держави.

Важливу роль у сучасних оптичних елементах та приладах на їх основі відіграють інтерференційні покриття, що здатні різко підвищити роздільну здатність та надійність оптики. Одним з найважливіших матеріалів для ІЧ оптики є сульфіді і селеніди металів. Проте, через вміст домішок оксидів, а також недостатня міцність одержуваних з них покриттів, суттєво обмежують можливості їх використання. Перехід до композитів, а також складних халькогенідних сполук відкриває нові перспективи для створення матеріалів для оптики.

Останнім часом все більшого поширення набуває ІЧ оптика на основі германію, який володіє широкою областю прозорості в ІЧ діапазоні спектру та високими експлуатаційними параметрами. Германій також застосовують як матеріал для тонкоплівкових покриттів: завдяки здатності до наноструктурування покриття з германію є вельми стійкими до механічної дії. Ще кращі властивості у покритті виявляють композити системи Ge-ZnS, які вочевидь випаровуються й конденсуються у покриття за CVD ("Chemical Vapor Deposition") – механізмом. Це обумовлено особливостями випаровування другого компонента – халькогеніду металу. Пошук нових, аналогічних описаній, систем типу германій – халькогенід (оксид) металу II-V групи та вивчення процесів утворення з них тонкоплівкових систем дозволить створити новий клас матеріалів для покриттів, а саме, CVD – композитів. Системи із CVD – механізмом випаровування можуть знайти застосування й у процесах одержання високочистих, без оксидних домішок, т.зв. традиційних матеріалів, зокрема ZnS. Для цього часто застосовують легуючі добавки, наприклад, Sb_2S_3 , дія яких базується на обмінних реакціях з видаленням леткого оксиду (Sb_2O_3). Проблема ж видалення залишків самої легуючої домішки є досить складною, для вирішення якої може бути залучено вище згаданий механізм випаровування. Можна сподіватися на те, що позбавлені оксидних домішок матеріали мають виявляти суттєво покращені фізико-хімічні й оптичні характеристики.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконано у відділі хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт Національної академії наук України "Дослідження реакцій заміщення оксид-аніонів в оксигенвмісних халькогенідах та фторидах металів II-IV груп та його впливу на функціональні властивості плівкоутворюючих матеріалів" (2013-2015 рр., № держреєстрації 0113U001259), "Встановлення закономірностей взаємодії у системах германій –сульфід

(селенід, оксид) металу з утворенням летких сполук для формування тонкоплівкових покриттів" (2016-2018 рр., № держреєстрації 0116U000302) та госпдоговірної науково-технічної роботи "Розробка технологічних основ одержання високочистого цинк сульфід – матеріалу для інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра" (2015-2016 рр., № держреєстрації 0115U005935).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей взаємодії Германію з халькогенідами (оксидами) металів II-V груп у композитах при твердофазній реакції й у процесах термічного випаровування у вакуумі для одержання покриттів з високими оптичними й експлуатаційними параметрами.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- здійснити прогнозування й провести спрямований пошук сполук (халькогенідів і оксидів металів) як компонентів систем з Германієм – потенційних CVD – композитів;
- виконати термодинамічну оцінку процесів взаємодії у композитах за стандартних умов і за умов високих температур та глибокого вакууму;
- провести синтез CVD - композитів складу Германій - халькогеніди (оксиди) металів II-V груп шляхом твердофазного синтезу в оптимальному температурному режимі;
- встановити фазовий склад й структуру композитів та їх залишків після термічного випаровування у вакуумі методами РФА, електронної спектроскопії дифузного відбиття й ІЧ спектроскопії пропускання;
- здійснити випробування композитів шляхом термічного випаровування у вакуумі й визначення оптичних і експлуатаційних параметрів отриманих тонкоплівкових покриттів.

Об'єкт дослідження – особливості взаємодії у системах Германій – халькогенід (оксид) металу II-V груп у твердофазному стані та при випаровуванні у вакуумі.

Предмет дослідження – фазовий склад та структура CVD – композитів, оптичні й експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів.

Методи дослідження. Високотемпературний синтез композитів систем Германій – халькогенід (оксид) металу, рентгенівський фазовий аналіз для ідентифікації фаз; ІЧ спектроскопія пропускання в діапазоні, електронна спектроскопія дифузного відбиття, термічне випаровування у вакуумі, спектрофотометрія й рефрактометрія тонкоплівкових покриттів.

Наукова новизна отриманих результатів. Уперше встановлено CVD – механізм взаємодії у системах $\text{Ge-M}_x\text{X}_y$ ($\text{M} - \text{Zn, Mn, In, Sn, Sb, Eu, Yb}$; $\text{X} - \text{O, S, Se}$) при термічній обробці у вакуумі, визначено термодинамічні параметри процесів.

Уперше виявлено явище осциляції на ІЧ спектрах пропускання GeO та систем $\text{GeO} - \text{GeO}_2$, $\text{Ge} - \text{GeO}_2$ та $\text{Ge} - \text{SnO}_2$, пов'язане з наноструктуруванням GeO , що має аморфну структуру.

Показано можливість прогнозування оптимальних умов (робочі температура та вакуум) проведення процесів випаровування композитів для

одержання тонкоплівкових покриттів з необхідними параметрами.

Уперше виявлено вплив процесів наноструктурування CVD –композитів при конденсації на підкладці на оптичні властивості й механічну міцність тонкоплівкових покриттів.

Встановлено можливість застосування CVD – процесів для глибокого очищення ZnS від оксигенвмісних домішок.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено низку матеріалів на основі систем Германій – халькогенід металу для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра з високими оптичними й експлуатаційними параметрами, що значно перевищують стандартні значення. Матеріали захищено 8 патентами України на винаходи та корисні моделі.

Розроблено спосіб одержання нового плівкоутворюючого матеріалу – високочистого цинк сульфід, позбавленого оксидних домішок, що виявляє надзвичайно високу механічну міцність у покритті. Створено антибликове (світлопоглинальне) покриття із застосуванням зазначеного матеріалу, яке має широкий робочий спектральний діапазон і високі експлуатаційні параметри. Спосіб та відповідні матеріали захищено 3 патентами України на корисні моделі. Спосіб очистки оформлено лабораторним регламентом.

Розроблені автором матеріали застосовуються у практиці конструкторських робіт КП Спеціального приладобудування "Арсенал" (м. Київ).

Особистий внесок здобувача. Пошукувач особисто проводив синтез композитів, запис і аналіз ІЧ спектрів, інтерпретацію результатів термічного аналізу, одержання покриттів та їх випробування, визначення параметрів одержаних тонкоплівкових покриттів. Постановку задач, вибір напрямів дослідження, розробку концепції CVD-композитів, а також обговорення результатів проведено спільно з науковим керівником, д.х.н., професором Зінченком В.Ф. Запис кривих термічного аналізу проведено спільно з н.с., к.х.н. Єршоміним О.Г. Температурну обробку одержаних композитів проводили спільно з с.н.с., к.х.н. Магуновим І.Р. Виміри електронних спектрів дифузного відбиття виконано спільно із с.н.с., к.х.н. Стояною І.В. та с.н.с., к.х.н. Тімухіним Є.В. Термодинамічні розрахунки процесів взаємодії та випаровування здійснено спільно із с.н.с., к.х.н. Тімухіним Є.В. Розрахунок параметрів покриттів здійснювалося спільно з пров. технологом Мозковою О.В. (КП СПБ "Арсенал", м. Київ).

Апробація результатів дослідження. Основні результати роботи представлено на наукових конференціях: XIV Inter. Conf. "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems" (ICPTTFN- XIV) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013); IV Международной научной конференции "Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013) (Київ, Україна, 2013 г.); Научно-техническом семинаре "Оптические материалы и покрытия" (ОМП-2013) (Одесса, Украина, 2013 г.); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, Україна, 2014 р.); Українській науково-технічній конференції "Авіакосмічне приладобудування", присвяченій 250-річчю Арсеналу та 60-річчю ЦКБ "Арсенал" (Київ, Україна, 2014 р.); XVII

конференции молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием (Одесса, Украина, 2015); конкурсі інноваційних проектів наукових установ Одеського регіону (Одеса, Україна, 2015 р.); 5^й Международной конференции *HighMatTech* (Київ, Україна, 2015 г.); XVIII Науковій молодіжній конференції "Проблеми та досягнення сучасної хімії" (Одеса, Україна, 2016 р.); 2^й Українській науково-технічній конференції "Спеціальне приладобудування: стан та перспективи" (Київ, Україна, 2016 р.).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 14 статтях, 11 патентах України (3 патенти на винахід і 8 патентів на корисну модель) і тезах 8 доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел. Роботу викладено на 155 сторінках та включає 13 таблиць й 36 рисунків. Список використаної літератури нараховує 155 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету, визначено основні задачі дослідження, наукову новизну й практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** (огляд літератури) наведено літературні дані про фізико-хімічні властивості речовин (германій, оксиди та халькогеніди металів), використаних у досліджуваних системах. Зокрема, наведено відомості про першу з систем, що відноситься до CVD – композитів, а саме, ZnS – Ge. Обґрунтовано вибір компонентів для композитів зазначеного типу на основі співставлення леткостей речовин (вихідних сполук та продуктів реакції). Показано особливості випаровування CVD – композитів порівняно з їх компонентами.

У **другому розділі** описано методику експериментальних досліджень. Зразки досліджуваних систем синтезовано з попередньо подрібнених компонентів (сполук металів та германію), спресованих у таблетки, шляхом прожарювання при певних температурах у інертному середовищі аргону, додатково очищеного від домішок кисню, азоту та пари води. Прожарювання проведено при температурі, нижчій за температуру сублімації композиту, протягом декількох (2-4) годин у печі RHTC 80-450/15 (Nabertherm, ФРН).

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) проводили на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3М шляхом порівняння дифрактограм зразків синтезованих композитів з еталонними для їх компонентів.

Запис спектрів дифузного відбиття (ДВ) у діапазоні 200-2500нм у координатах Кубелки-Мунка проводили на спектрофотометрі "Lambda-9" (Perkin-Elmer) за стандартною методикою. ІЧ спектри пропускання у діапазоні 4000-200 см⁻¹ одержували на приладі Frontier (Perkin-Elmer) за стандартною методикою із застосуванням CsI як матриці.

Випробування CVD-композитів як вихідних матеріалів для одержання тонкоплівкових покриттів проведено на установці ВУ-1А. Використано

стандартні (Ø30мм) підкладки з кварцового скла, кварцу або германію залежно від робочого діапазону досліджуваних матеріалів (холодні або нагріті). Досліджувані зразки випаровували у вакуумі резистивним або електронно-променевим способом. Для розрахунку оптичних характеристик отриманих плівок застосовано мікроспектрофотометр МФСУ з наступною обробкою отриманих даних у програмі Optilayer. Коефіцієнт розсіювання покриття (σ) виміряно на лазерному стенді з використанням He-Ne лазера ($\lambda = 682\text{nm}$). Механічну міцність визначено на установці СМ-55.

У **третьому розділі** здійснено прогнозування процесів, що відбуваються у композитах Германій – халькогенід (оксид) металу. Проведено термодинамічну оцінку твердофазних реакцій у композитах, реакцій випаровування композитів у вакуумі та конденсації газоподібних продуктів на підкладці.

Дано пояснення механізмів хімічних реакцій, що відбуваються у процесі випаровування композитів у вакуумі. Використання CVD-композитів дозволяє проводити випаровування при температурах, нижчих за такі для окремих компонентів системи. Це досягається за рахунок того, що леткість продуктів реакції є вищою, ніж вихідних сполук.

Значення термодинамічних функцій розраховували за відомими співвідношеннями й наведеними даними:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_0^T \Delta C_p^\circ dT, \Delta S_T = \Delta S_{298}^\circ + \int_0^T \frac{\Delta C_p^\circ(T)}{T} dT - R \ln \prod_{i=1}^n P_i^{v_i}, (1)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T = 0 (2),$$

де ΔH_T° , ΔS_T , ΔG_T – відповідно, ентальпія, ентропія та вільна енергія Гіббса процесу випаровування, ΔC_p° – алгебраїчна сума теплоємностей продуктів (газуватих) та вихідних компонентів (твердих) CVD – композиту, P_i – парціальні тиски газуватих продуктів випаровування при умові, що $\sum_{i=1}^n P_i \approx 10^{-5}$.

Як випливає з табл.1, експериментально визначені і розраховані значення $T_{ум.}$, тобто умовної температури випаровуванні, за якої $\sum P_i = 10^{-5}$ атм. збігаються між собою достатньо близько.

Таблиця 1 – Термодинамічні параметри реакцій у твердому та комбінованому твердому-газуватому стані у композитах типу халькогенід (оксид) металу – германій

Система	Рівняння реакції	ΔH_{298}° , кДж/моль	Рівняння реакції	ΔH_T° , кДж/моль	$T_{ум.},$ °C
ZnO	$ZnO \rightarrow Zn + \frac{1}{2}O_2\uparrow$	+350	$ZnO \xrightarrow{t} Zn\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$?
Ge – ZnO	$ZnO + Ge \rightarrow Zn + GeO$	+96	$ZnO + Ge \xrightarrow{t} Zn\uparrow + GeO\uparrow$	+435	583
ZnS	$ZnS \rightarrow Zn + S$	+205	$ZnS \xrightarrow{t} Zn\uparrow + \frac{1}{2}S_2\uparrow$		828
Ge – ZnS	$ZnS + Ge \rightarrow Zn + GeS$	+135	$ZnS + Ge \xrightarrow{t} Zn\uparrow + GeS\uparrow$	+442	602
ZnSe	$ZnSe \rightarrow Zn + Se$	+167	$ZnSe \xrightarrow{t} Zn\uparrow + \frac{1}{2}Se\uparrow$?	788
Ge – ZnSe	$ZnSe + Ge \rightarrow Zn + GeSe$	+84	$ZnSe + Ge \xrightarrow{t} Zn\uparrow + GeSe\uparrow$	+406	546
GeO ₂	$GeO_2 \rightarrow GeO + \frac{1}{2}O_2\uparrow$	+325	$GeO_2 \xrightarrow{t} GeO\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$?	?
Ge – GeO ₂	$GeO_2 + Ge \rightarrow 2GeO$	+70	$GeO_2 + Ge \xrightarrow{t} 2GeO\uparrow$	+466	559
SnO ₂	$SnO_2 \rightarrow SnO + \frac{1}{2}O_2\uparrow$	+295	$SnO_2 \xrightarrow{t} SnO\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$?	?
Ge – SnO ₂	$SnO_2 + Ge \rightarrow SnO + GeO$	+40	$SnO_2 + Ge \xrightarrow{t} SnO\uparrow + GeO\uparrow$	+556	703

У четвертому розділі наведено результати експериментального дослідження систем Германій – халькогенід (оксид) металу, причому, в якості халькогеніду застосовано як прості, так і складні сполуки типу халькошпінелей. Показано можливість застосування CVD – композиту для одержання високочистого сульфіду цинку без оксидних домішок. Як об'єкти дослідження застосовано системи Ge-(-ZnSe, -ZnO, -EuS, -EuSe, -Sb₂S₃, -Sb₂Se₃, -In₂Se₃, -ZnIn₂S₄, -EuIn₂S₄, -EuIn₂Se₄, -GeO₂, -SnO₂).

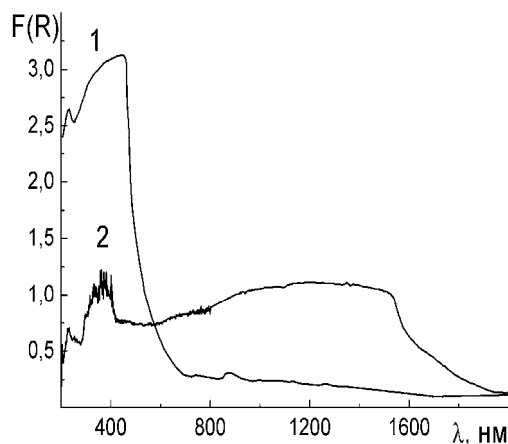


Рис.1 – Електронні спектри дифузного відбиття порошків вихідних речовин: 1 – ZnSe; 2 – Ge

Системи Ge-ZnX (X - S, Se) є типовими CVD – композитами. Спектри дифузного відбиття компонентів системи Ge-ZnSe суттєво різняться між собою (рис.1, криві 1, 2). Так, смуга поглинання ZnSe займає увесь УФ й частково – видимий діапазон спектру до ~ 460 нм, а її „хвіст” тягнеться через увесь видимий діапазон аж до ближнього ІЧ діапазону спектру.

Натомість у германію смуга поглинання лежить у видимому й (частково) у ближньому ІЧ діапазонах спектру – до 1500-1600 нм; у той же час смуги в УФ

Зразок	Хвильове число, см ⁻¹							
	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$\tilde{\nu}_{6-9}$	$\tilde{\nu}_{7-9}$
Sb ₂ S ₃	356.5	337.1			278.2		241.9 205.2	
Ge		568.9						
Sb ₂ S ₃ -Ge, механічна суміш	353.5	336.7			275.2		243.0 219.0 210.9 207.1	
Sb ₂ S ₃ -Ge, прожарений при 400°C	437.8	382.9	320.4*	296.3*	291.0	263.2*		218.6 211.0 207.2

Примітка * - плече. Напівжирним шрифтом виділено головні піки.

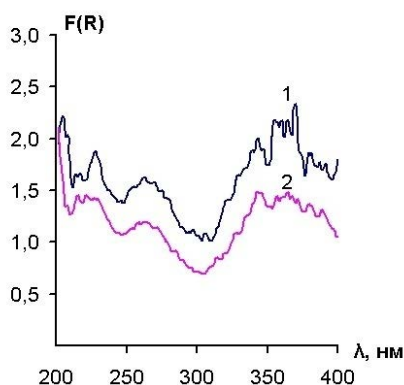


Рис.3 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні вихідних композитів систем: 1 - Ge - In_2Se_3 ; 2 - Ge - Sb_2Se_3 .

Характер взаємодії між компонентами у композиті $\text{Ge-In}_2\text{Se}_3$ суттєво відрізняється від такого для системи $\text{Ge-Sb}_2\text{Se}_3$ через значно більшу міцність хімічних зв'язків у In_2Se_3 порівняно зі Sb_2Se_3 (відповідно, -343 та -128 кДж/моль). Тому очікувати помітної твердофазної взаємодії у композиті $\text{Ge-In}_2\text{Se}_3$ не варто. Очевидно, з цим пов'язана відмінність у спектрах дифузного відбиття композитів в УФ діапазоні (рис.3), хоча за вмістом Ge вони є вельми близькими.

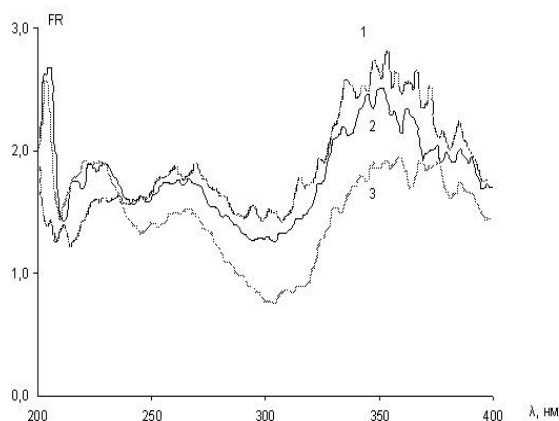


Рис.4 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні вихідних композитів систем: 1 – Ge - ZnIn_2S_4 ; 2 – Ge - EuIn_2S_4 ; 3 – Ge - EuIn_2Se_4 .

Електронні спектри дифузного відбиття композитів в УФ діапазоні спектра (рис.4) однозначно вказують на зменшення вмісту германію у ряді $\text{Ge-(-ZnIn}_2\text{S}_4, -\text{EuIn}_2\text{S}_4, -\text{EuIn}_2\text{Se}_4)$ (14.6; 12.5; 9.4% мас., відповідно). Через зниження інтенсивності смуги в області 300 нм.

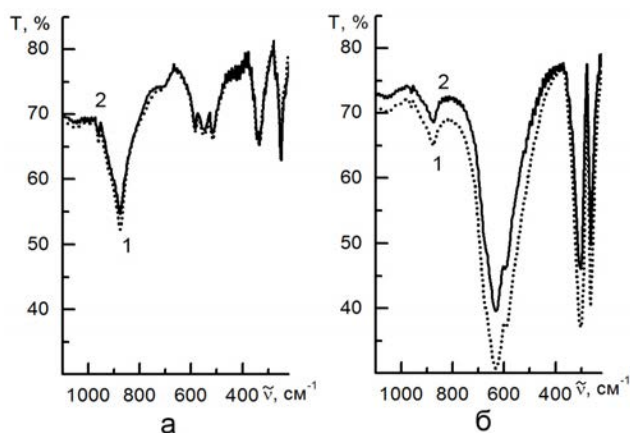


Рис.5 – ІЧ спектри пропускання зразків систем Ge-GeO_2 (а) та Ge-SnO_2 (б): 1 – механічна суміш порошків (шихта), 2 – зразок, прожарений при 700°C протягом 1 год.

При вивченні композитів систем Ge-GeO_2 та Ge-SnO_2 звертають на себе увагу особливості їх ІЧ спектрів пропускання, а саме: на спектрах прожарених зразків, на відміну від механічної суміші з'являється характерна осциляція ("зубчастість") у певних діапазонах спектра (рис.5). Вона є характерною для спектрів сполуки GeO , який завжди є рентгеноаморфним.

Скоріш за усе, у згаданих системах при високій температурі має відбуватися взаємодія за схемою:



і саме завдяки утворенню GeO ІЧ спектри композитів набувають описаного вище вигляду.

Ефект зниження температури у CVD - композиті застосовано для одержання очищеного від оксидних домішок цинк сульфід.

ІЧ спектри пропускання композитів систем Ge-EuIn₂S₄ та Ge-EuIn₂Se₄ відображують вплив взаємодії, що відбувається при їх термічному випаровуванні (рис.6).

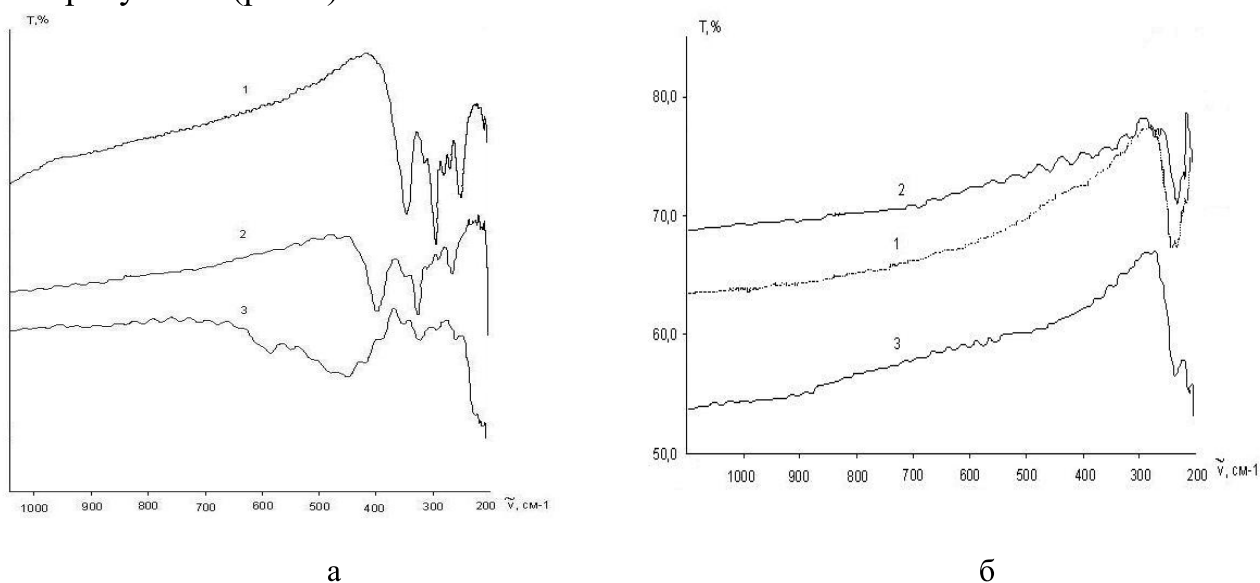
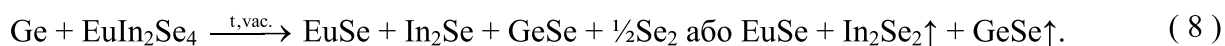
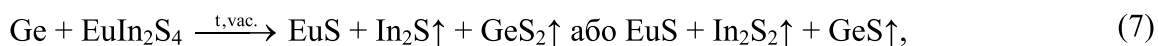
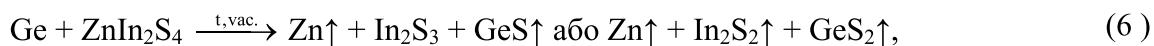


Рис.6 – ІЧ спектри пропускання систем: а – Ge - EuIn₂S₄; б – Ge - EuIn₂Se₄:
1 – халькогенід; 2 – композит; 3 – залишок після випаровування

Якщо у випадку другого з композитів усі зміни стосуються лише інтенсивності смуг, то у випадку системи Ge-EuIn₂S₄ спостерігаються глибші зміни. Вже при утворенні композиту, а тим більше – після його випаровування характер спектрів суттєво змінюється: спостерігається гіпсохромний зсув піків поглинання з їх поступовим згладженням.

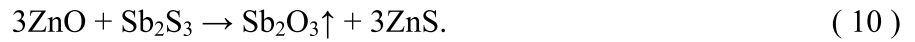
Положення деяких з них, а саме при 362 та 386 см⁻¹ нагадує такі для GeS₂. Очевидно, усе зазначене вище відображує різний механізм випаровування усіх трьох сполук, а саме, за відмінними схемами:



У другому випадку можливе часткове зберігання GeS₂ у залишку після випаровування через його зв'язування з GeS₂ у складний халькогенід:



Для видалення домішки ZnO у цинк сульфіді застосовують як сульфуючу добавку Sb_2S_3 . Процес відбувається переважно за схемою:



Для повного видалення сульфуючої добавки і підвищення її леткості запропоновано застосування добавки елементного германію з утворенням CVD - композиту, так як це має місце у системі Ge-Sb₂S₃.

У п'ятому розділі подано експериментальні дані із застосування синтезованих CVD - композитів, а також очищеного сульфід цинку в якості матеріалів для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра. Технологічні режими нанесення покриттів шляхом термічного випаровування у вакуумі та їхні параметри представлено у табл.3.

Таблиця 3 – Технологічні режими нанесення та властивості покриттів, одержаних із CVD – композитів типу германій – халькогенід (оксид) металу

№№ з/п	Система	l, нм	n / λ, нм	σ, %	λ ₁ , нм	Адгезія	Механічна міцність, об/група
1	ZnS (очищ.)	712	2.32 / 551	0.03	<400	+	30000 / 0
2	Ge-ZnS (очищ.)	527	3.17 / 750	0.68		+	15000 / 0
3	Ge-ZnO	651		0.55		+	5500 / 0
4	Ge-ZnSe	795	3.30 / 1000	0.05	700	+	10000 / 0
5	Ge-Sb ₂ S ₃ (t _н =140°C)	631	2.78 / 550	0.03	>750	+	4500 / 0
6	Ge-In ₂ Se ₃	513	3.45 / 940		830	+	> 8000 / 0
7	Ge-Sb ₂ Se ₃	493	3.66 / 940		890	+	7000 / 0
8	Ge-GeO ₂	205	2.22 / 1600			+	4000 / 0
9	Ge-SnO ₂	387	2.11 / 1800			+	4000 / 0
10	Ge-EuS (t _н =140°C)	561	2.68 / 6000	0.05		+	8000 / 0
11	Ge-EuSe (t _н =140°C)	535	2.60 / 6000	0.1		+	2000 / 2
12	Ge-MnIn ₂ S ₄ (t _н =100°C)		3.11 / 1000			+	6000 / 0
13	Ge-ZnIn ₂ S ₄	425	3.06 / 860		720	+	2000 / 2
14	Ge-EuIn ₂ S ₄	338	3.46 / 860		770	+	>20000 / 0
15	Ge-EuIn ₂ Se ₄	347	3.70 / 860		820	+	9000 / 0
16	Ge-YbYb ₂ S ₄	30	2.36 / 1000			+	3500 / 0
17	Ge-YbIn ₂ S ₄	121	2.94 / 1000			+	4000 / 0
18	Ge-YbIn ₂ Se ₄	361	3.18 / 1000			+	4000 / 0

Встановлено, що цинк сульфід, очищений із застосуванням CVD – композиту у покритті виявляє значно кращі (порівняно зі стандартом) оптичні

й експлуатаційні властивості. Особливо вражаючим є результат з механічної міцності. Покриття, що у 10 разів перевищує такі для звичайного оксидвмісного ZnS. Дещо гірші параметри виявлено у CVD – композиту за участю очищеного ZnS з германієм, хоча й вони значно перевищують стандартні величини. Дивно, але йому мало поступається композит Ge-ZnSe, одним з компонентів якого є вельми м'який матеріал. Аналогічна картина спостерігається і для композитів складу Ge - M_2X_3 (M - In, Sb; X - S, Se), причому, при заміні Sb_2S_3 на Sb_2Se_3 механічна міцність навіть зростає. Завдяки утворенню CVD – композитів вдалося одержати тонкоплівкові покриття за участю оксидів (Ge-ZnO, -Ge (Sn)O₂), які взагалі нездатні до утворення покриттів шляхом термічного випаровування у вакуумі. Те ж стосується простих халькогенідів Eu(II). Щодо CVD – композитів за участю складних халькогенідів типу халькошпінелей складу Ge-MM'₂X₄ (M-Mn, Zn, Eu(II), Yb(II); M'-In, Yb(III); X-S, Se), то одержані з них тонкоплівкові покриття у деяких випадках подібні за властивостями до таких, що одержані з простіших CVD – композитів. Це свідчить про переважне випаровування за участю аніонної частини халькошпінелі. В усякому разі значна частина розроблених матеріалів є перспективними для застосування в інтерференційній оптиці ІЧ діапазону спектра. На низку з них (№№1,4,5,6,7,12) одержано патенти на корисні моделі та винаходи. Захищено патентом також світлопоглинальне покриття, в якому у якості матеріалу з високим показником заломлення у антивідбивному покритті застосовано ZnS, очищений від оксидних домішок, яке володіє високою поглинальною здатністю у близькому ІЧ діапазоні спектру.

ВИСНОВКИ

Встановлено загальні закономірності взаємодії у CVD-композитах складу германій – халькогенід (оксид) металу II-V групи, що полягають в утворенні обмежених твердих розчинів або нових сполук у твердому або газуватому станах з вихідних компонентів, що залежить від співвідношення міцностей зв'язків метал – халькоген (оксиген) та германій – халькоген (оксиген). Як підсумок утворюється система із вищою леткістю порівняно із вихідними компонентами. Це забезпечує спільне випаровування продуктів взаємодії у вакуумі при значно нижчих температурах й конденсацію на підкладці з утворенням покриттів типу наноккомпозитів із високими оптичними й експлуатаційними параметрами.

1. Проведено спрямований пошук халькогенідів та оксидів деяких металів (цинку, індію, стибію, германію, олова, європію, ітербію), а також складних халькогенідів типу шпінелей як компонентів CVD-композитів з германієм. Головною ознакою при виборі сполук є їхня здатність до взаємодії при високій температурі та глибокому вакуумі з утворенням летких сполук германію та інших металів.
2. Термодинамічна оцінка процесів взаємодії підтвердила суттєве (на декілька сотень °C) зниження умовної температури випаровування ($T_{ум.}$) порівняно з

такою для кожного з компонентів у вибраних системах. Найбільше її зниження прогнозовано для системи Ge-ZnO.

3. Здійснено твердофазовий синтез композитів систем Ge-ZnS, -ZnSe, -ZnO, -In₂Se₃, -Sb₂S₃, -Sb₂Se₃, -EuS, -EuSe, -MnIn₂S₄, -ZnIn₂S₄, -EuIn₂S₄, -EuIn₂Se₄, -Yb₃S₄, -YbIn₂S₄, -YbIn₂Se₄, -GeO₂, -SnO₂ при температурах, за яких ще не відбувається видимого випаровування композиту.
4. Ідентифіковано фазовий склад синтезованих композитів. Метод РФА для більшості з них не виявив утворення нових фаз у твердому стані. У той же час, у системах Ge-Sb₂X₃ (X – S, Se) через незначну міцність зв'язків Sb–X спостерігається склоутворення, що є результатом хімічної взаємодії з утворенням не ідентифікованих сполук. Установлено, що метод ІЧ спектроскопії пропускання є вельми інформативним для виявлення наноструктурування у деяких композитах, особливо, обумовлених утворенням GeO, завдяки прояву осциляції спектрів у певних діапазонах довжин хвиль.
5. Випробування зразків CVD-композитів шляхом термічного випаровування у вакуумі показало їхню перспективність як оптичних матеріалів ІЧ діапазону спектра. Фазовий склад залишків від випаровування деяких композитів вказує на інконгруентність процесу через вторинні реакції компонентів CVD-композитів з продуктами взаємодії з утворенням нових сполук, наприклад, Zn₂GeO₄ у системі Ge-ZnO або Eu₂GeS₄ у системі Ge-EuIn₂S₄. Одержані з композитів покриття у переважній більшості володіють вельми високими оптичними - низький коефіцієнт розсіювання на рівні 10⁻² % й високим показником заломлення (2.8-3.7) - характеристиками та механічною міцністю (група 0).
6. З використанням CVD-композиту розроблено спосіб одержання високочистого (без оксидних домішок) матеріалу – цинк сульфід, що володіє у тонкоплівковому покритті надзвичайно високими оптичними (коефіцієнт розсіювання на рівні 10⁻²%) й експлуатаційними (механічна міцність на рівні 30000 обертів до стирання, що значно перевищує вимоги за ОСТ3-1901-85 до покриття групи 0) характеристиками. На його основі створено світлопоглинальне покриття нового типу для ближнього ІЧ діапазону спектра.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зінченко В.Ф. Вплив взаємодії у системі ZnSe-Ge на властивості композитів та одержаних з них тонкоплівкових покриттів / В.Ф. Зінченко, **В.Е. Чигринов**, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Є.В. Тімухін, Л.В. Садковська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С.785-789.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів здійснено самостійно, випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних властивостей покриттів – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

2. Зінченко В.Ф. Особливості ІЧ – спектроскопії наноккомпозитів на основі CeO_2 і GeO / В.Ф. Зінченко, В.П. Антонович, **В.Е. Чигринов** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012.–Т. 13, № 4.–С.1006-1010.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів здійснено самостійно; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

3. Зинченко В.Ф. Исследование взаимодействия в системе $\text{ZnS}(\text{ZnO})\text{-Dy}_2\text{S}_3$ / В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, О.С. Мазур, **В.Э. Чигринов** // Журн. неорган. химии. – 2013.–Т. 58, № 9.–С.1154-1158.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків та запис ІЧ спектрів ZnS , одержаного методом СВС, здійснено самостійно; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф. та с.н.с. Магуновим І.Р.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

4. Зінченко В.Ф. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO-GeO_2 та $\text{Ge-GeO}_2(\text{SnO}_2)$ / В.Ф. Зінченко, **В.Е. Чигринов**, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Л.В. Садковська // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 10.–С.91-95.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів здійснено самостійно, випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних властивостей покриттів – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

5. Зінченко В.Ф. Оптичні властивості композитів систем EuX (X - S, Se) – Ge та одержаних з них покриттів / В.Ф. Зінченко, **В.Е. Чигринов**, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова // Укр. хім. журн. – 2014. – Т.80, № 1. – С. 15-19.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів здійснено самостійно, випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних властивостей покриттів – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

6. Зінченко В.Ф. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ge}$ / В.Ф. Зінченко, **В.Е. Чигринов**, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, І.В. Стоянова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014.–Т. 15, № 2.– С.366-371.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів здійснено самостійно, запис спектрів дифузного відбиття – спільно з с.н.с. Стояною І.В. випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних властивостей покриттів – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

7. Зинченко В.Ф. Влияние взаимодействия в системах M_2Se_3 (M – In, Sb)-Ge на свойства тонкопленочных покрытий / В.Ф. Зинченко, **В.Э. Чигринов**, И.Р. Магунов, А.О. Стоянов // Укр. хим. журн. – 2014.–Т.80, №8. – С.96-100.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів, випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних властивостей покриттів здійснено самостійно;

запис спектрів дифузного відбиття – спільно з Стояновим А.О.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

8. Зинченко В.Ф. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий / В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова, **В.Э. Чигринов**, О.С. Мазур, Е.В. Тимухин, О.В. Мозговая, Г.И. Кочерба // Вісник ОНУ. Хімія.– 2014.–Т.19.–вип. 1(49).– С.22-31.

Особистий внесок здобувача: Легування зразків ZnS здійснено самостійно, запис ІЧ спектрів – спільно з с.н.с. Тімухіним Є.В., запис спектрів дифузного відбиття – спільно з с.н.с. Стояною І.В., хімічний аналіз – спільно з с.н.с. Чівіревою Н.О., випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних покриттів – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

9. Зинченко В.Ф. Влияние взаимодействия в системах халькошпинель – германий на свойства наносимых тонкопленочных покрытий / В.Ф. Зинченко, **В.Э. Чигринов**, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, А.О. Стоянов // Вісник "УМТ".– 2014, №1(7).–С.115-123.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів, випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних властивостей покриттів здійснено самостійно; запис спектрів дифузного відбиття – спільно з Стояновим А.О.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

10. Zinchenko V.F. Effect of interaction in system ZnS(ZnO)-Sb₂S₃-Ge on parameters of the produced thin films / V.F. Zinchenko, **V.E. Chygrynov**, O.V. Mozkova, I.R. Magunov, I.P. Kovalevska // Physics and Chemistry of Solid State. – 2014.–V.15, No3. – P.579-583.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, запис ІЧ спектрів здійснено самостійно, рентгенівський фазовий аналіз – спільно з Ковалевською І.П., випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних покриттів – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

11. Зинченко В.Ф. Влияние взаимодействия в системах иттербиевая халькошпинель – германий на свойства тонкопленочных покрытий / В.Ф. Зинченко, **В.Э. Чигринов**, Л.В. Садковская, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, А.В. Нечипоренко // Укр. хим. журн. – 2015. –Т.81, №2. –С.101-105.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, випробування методом термічного випаровування у вакуумі, вимірювання оптичних й експлуатаційних покриттів здійснено самостійно, запис ІЧ спектрів – спільно з м.н.с. Нечипоренко Г.В., запис спектрів дифузного відбиття – спільно з с.н.с.

Стояною І.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

12. Зінченко В.Ф. CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ – діапазону спектра /В.Ф. Зінченко, **В.Е. Чигринов**, Є.В. Тімухін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. –Т.16, №2.– С. 307-315.

Особистий внесок здобувача: Аналітичний огляд літературних джерел здійснено самостійно, термодинамічні розрахунки – спільно з с.н.с. Тімухіним Є.В.; обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

13. Зінченко В.Ф. CVD-композити – матеріали для оптики ІЧ-діапазону /В.Ф.Зінченко, **В.Е.Чигринов**, І.Р.Магунов, Г.І.Кочерба, Є.В.Тімухін // Збірник робіт наукових установ Одеського регіону учасників конкурсу інноваційних проектів у 2015 році. - Одеса.-20 травня 2015. -вип.1.-С.3-4.

Особистий внесок здобувача: Аналітичний огляд літературних джерел здійснено самостійно, обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

14. Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозгова О.В., Нечипоренко Г.В. Вплив добавки германію у композиті $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ на властивості одержуваних тонкоплівкових покриттів // "Вісник" УМТ. – 2016.– №1(9).– С.56-62.

Особистий внесок здобувача: Синтез зразків, випробування методом термічного випаровування у вакуумі, обговорення результатів експерименту – спільно з проф. Зінченко В.Ф.; написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

15. Патент України на корисну модель №75529 від 10.12.2012 р. / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболев В.П., Садковська Л.В., **Чигринов В.Е.** Матеріал для тонкоплівкових одношарових покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал та проведено оформлення заявки на патент – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В. та Соболевим В.П.; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф.

16. Патент України на корисну модель №78486 від 25.03.2013 р. / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., **Чигринов В.Е.**, Садковська Л.В. Спосіб очистки оптичного матеріалу цинку сульфідіду від оксидних домішок.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й реалізовано спосіб очистки матеріалу – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., оформлення заявки на патент здійснено самостійно; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф.

17. Патент України на корисну модель №81076 від 25.06.2013 р. /Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал та проведено оформлення заявки на патент – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф.

18. Патент України на винахід №103827 від 25.11.2013 р. / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболев В.П., Садковська Л.В., **Чигринов В.Е.** Матеріал для інтерференційних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В та Соболев В.П.; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., оформлення заявки на патент здійснено самостійно.

19. Патент України на корисну модель №85460 від 25.11.2013 р. / Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Магунов І.Р., Соболев В.П., Мозкова О.В. Застосування високочистого сульфід цинку як матеріалу для інтерференційних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано застосування матеріалу та його спосіб – самостійно, випробування – спільно з Соболев В.П. та Мозковою О.В; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., проведено оформлення заявки на патент – самостійно.

20. Патент України на корисну модель №87624 від 10.02.2014 р. / Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., оформлення заявки на патент здійснено самостійно.

21. Патент України на корисну модель №91274 від 25.06.2014 р. / **Чигринов В.Е.**, Зінченко В.Ф., Мозкова О.В. Застосування високочистого сульфід цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано спосіб застосування матеріалу – самостійно, випробування – спільно з Мозковою О.В; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., оформлення заявки на патент здійснено самостійно.

22. Патент України на корисну модель №92947 від 10.09.2014 р. / Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., оформлення заявки на патент здійснено самостійно.

23. Патент України на винахід №107587 від 26.01.2015 р. / Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів та тонкоплівкове одношарове покриття.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., оформлення заявки на патент здійснено самостійно.

24. Патент України на корисну модель №97937 від 10.04.2015 р. / Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Магунов І.Р., Садковська Л.В., Мозкова О.В. Матеріал для інтерференційних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., оформлення заявки на патент здійснено самостійно

25. Патент України на винахід №110235 від 10.12.2015р. / Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів.

Особистий внесок здобувача: Запропоновано й синтезовано матеріал – спільно з с.н.с. Магуновим І.Р., випробування – спільно з Мозковою О.В.; обговорення результатів – спільно з проф. Зінченко В.Ф., оформлення заявки на патент здійснено самостійно.

У матеріалах, що опубліковані в тезах, автор безпосередньо брав участь у постановці задач, їх виконанні, отриманні та обговоренні результатів. Підготовку до публікацій тез і наукових доповідей проведено ним самостійно. Автор у більшості самостійно представляв їх на конференціях різних рівнів.

26. Zinchenko V.F. Interaction in ZnS (ZnO) – Sb₂S₃ – Ge system and parameters of obtained thin films / V.F. Zinchenko, O.V. Mozkova, **V.E. Chygrynov**, I.R. Magunov // XIV Inter. Conf. „Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (ICPTTFN- XIV): Materials: – Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2013, Вид-во ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника". – Р. 82.

27. Зинченко В.Ф. Тонкопленочные покрытия на основе композитов систем ZnX(X- O, S, Se) – Ge / В.Ф. Зинченко, **В.Э. Чигринов**, И.Р. Магунов, О.В. Мозговая // IV Международная научная конференция "Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)": Тезисы конф. – Киев, Украина, 19-22 ноября 2013 г. Вид-во "ТІМ-СЕРВІС К". – С. 435.

28. Зінченко В.Ф. CVD – композити халькогенід металу – германій: хімізм процесів та перспективи застосування / В.Ф. Зінченко, **В.Е. Чигринов**, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, Г.І. Кочерба // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: тези доповідей.– Одеса, Україна, 7-11 вересня 2014 р., Одеса, Вид-во КП "Одеська міська друкарня". – С.191.

29. Зинченко В.Ф. Прогресс в разработке материалов для интерференционной оптики за последние 20 лет / В.Ф. Зинченко, Г.И. Кочерба, **В.Э. Чигринов**, В.П. Соболев, О.В. Мозговая // Українська науково-технічна конференція "Авіакосмічне приладобудування", присвячена 250-річчю Арсеналу та 60-річчю ЦКБ "Арсенал": тези доповідей. – Київ, Україна, 10-11 грудня 2014 р., Київ, Вид-во КП СПБ "Арсенал". – С.104-105.

30. Mazur O.S. Identification and elimination of oxygen-containing impurities in film-forming material ZnS / O.S. Mazur, **V.E. Chygrynov** // XVII конференция молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с

міжнародним участієм: тези доповідей.-Одеса, Україна, 28-30 квітня 2015 р. Вид-во рекламно-поліграфічного центру "Акваріум", м.Одеса.-С.38.

31. Зінченко В.Ф. ИК спектроскопическое исследование наноструктурирования в системах оксидов германия /В.Ф. Зінченко, **В.Э. Чигринов**// 5^я Міжнародна конференція *HighMatTech*: тези доповіді.-Київ, Україна, 05-08 жовтня 2015 р., Київ, Вид-во Інституту проблем матеріалознавства ім.І.Н.Францевича НАН України. -С.127.

32. Чигринов В.Е. Синтез і властивості CVD-композитів і тонкопленочних нанокompозитів систем халькогенидів – германій // XVIII Наукова молодіжна конференція "Проблеми та досягнення сучасної хімії": Збірник тез доповідей. - Одеса, 17-20 травня 2016 р. Київ, Вид-во ТОВ НВП "Інтерсервіс", 2016.- С.143.

33. Зінченко В.Ф. CVD-композити та технології за їхньою участю для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру / В.Ф.Зінченко, **В.Е.Чигринов**, Г.І.Кочерба, В.П.Соболь, О.В.Мозкова// 2 Українська науково-технічна конференція "Спеціальне приладобудування: стан та перспективи".- Київ, Україна, 06-07 грудня 2016 р., Київ, Вид-во КП СПБ "Арсенал"—С.118-121.

АНОТАЦІЯ

Чигринов В.Е. Взаємодія в системах германій-халькогенід (оксид) металу ІІ-V груп, структура й оптичні властивості композитів та покриттів на їх основі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, 2017.

Установлені закономірності взаємодії в системах германій – халькогенід (оксид) металу ІІ-V груп Періодичної системи у твердофазному стані й у процесі термічного випаровування у вакуумі. У системах Ge-ZnX (X-O, S, Se) взаємодія, в основному, відбувається при переході у газоподібний стан. У той же час, дані РФА, спектроскопії дифузійного відбиття й ІЧ спектроскопії свідчать про досить глибоку взаємодію в системах Ge-M₂X₃ (M-In, Sb; X-S, Se) та Ge-MO₂ (M-Ge, Sn). Проміжне положення займають системи Ge-MIn₂X₄' (M-Zn, Mn, Eu(II), Yb(II); X-S, Se) і Ge-EuX (X-S, Se), у яких помітна взаємодію проявляють лише системи з Eu(II). У системах Ge-Sb₂X₃ (X - S, Se) установлений факт склоутворення, що проявляється в помітному гіпсохромному зсуві максимуму на спектрі дифузного відбиття й зміні ІЧ спектрів. У випадку систем Ge-MO₂ (M - Ge, Sn) на ІЧ спектрах явно виражено характерне для GeO згладжування піків поглинання, а також своєрідну модуляцію кривих. Проведено методом термодинамічних розрахунків оцінку умовних температур випаровування композитів, що дозволило визначити досліджувані системи як CVD ("Chemical Vapor Deposition") - композити. Отримані з композитів покриття є рентгеноаморфними. Більшість із них має високі показники заломлення (2.2-3.7), а також низькі оптичні втрати й високу механічну міцність (група 0). Один з CVD - композитів, а саме Ge-Sb₂S₃ використаний для завершальної стадії глибокого очищення ZnS від оксидних домішок. Отриманий

матеріал має високі оптичні й експлуатаційні властивості порівняно зі стандартом і запропонований для створення на його основі світлопоглинальне покриття нового типу для ближнього ІЧ діапазону спектра.

Ключові слова: Германий, халькогеніди (оксиди) металів, CVD - композити, тонкоплівкові покриття, оптичні властивості, ІЧ діапазон спектра.

АННОТАЦИЯ

Чигринов В.Э. Взаимодействие в системах германий-халькогенид (оксид) металла II-V групп, структура и оптические свойства композитов и покрытий на их основе. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, 2017.

Установлены закономерности взаимодействия в системах германий – халькогенид (оксид) металла II-V групп Периодической системы в твердофазном состоянии и в процессе термического испарения в вакууме. В системах Ge-ZnX (X-O, S, Se) взаимодействие, в основном, осуществляется при переходе в газообразное состояние. В то же время, данные РФА, спектроскопии диффузного отражения и ИК спектроскопии свидетельствуют о достаточно глубоком взаимодействии в системах Ge-M₂X₃ (M-In, Sb; X-S, Se) и Ge-MO₂ (M-Ge, Sn). Промежуточное положение занимают системы Ge-MIn₂X₄ (M-Zn, Mn, Eu(II), Yb(II); X-S, Se) и Ge-EuX (X-S, Se), в которых заметное взаимодействие проявляют лишь системы с Eu(II). В системах Ge-Sb₂X₃ (X - S, Se) установлен факт стеклообразования, что проявляется в заметном гипсохромном сдвиге максимума на спектре диффузного отражения и изменении ИК спектров. В случае систем Ge-MO₂ (M - Ge, Sn) на ИК спектрах явно выражено характерное для GeO сглаживание пиков поглощения, а также своеобразная модуляция кривых. Подобное явление имеет место и для ряда других систем, в которых возможно наноструктурирование. Проведена методом термодинамических расчетов оценка условных температур испарения композитов, которые оказались заметно ниже, чем для каждого из компонентов в отдельности, что позволило определить исследуемые системы как CVD ("Chemical Vapor Deposition") - композиты. Полученные из композитов покрытия являются рентгеноаморфными. Большинство из них обладает высокими показателями преломления (2.2-3.7), а также низкими оптическими потерями и высокой механической прочностью (группа 0). Прозрачность в широком ИК диапазоне спектра позволяет считать указанные композиты перспективными материалами для ИК оптики. Один из CVD - композитов, а именно, Ge-Sb₂S₃ использован для завершающей стадии глубокой очистки ZnS от оксидных примесей. Полученный материал обладает высокими оптическими и эксплуатационными свойствами сравнительно со стандартом и предложен для создания на его основе светопоглощающего покрытия нового типа для ближнего ИК диапазона спектра.

Ключевые слова: германий, халькогениды (оксиды) металлов, CVD - композиты, тонкопленочные покрытия, оптические свойства, ИК диапазон

спектра.

SUMMARY

Chygrynov V.E. Interaction in systems Germanium – II-V groups metal chalcogenide (oxide), structure and optical properties of the composites and coatings on their base. – The manuscript.

Thesis for a candidate degree in the specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odessa, 2017.

Regularities of interaction in systems Germanium – chalcogenide (oxide) of metal of II-V groups of Periodic system in a solid state condition and in the course of thermal evaporation in vacuum are established. In systems Ge-ZnX (X-O, S, Se) interaction, basically, is carried out at transition in a gaseous state. At the same time, data XRPD, spectroscopy of diffuse reflectance and IR spectroscopy testifies to deep enough interaction in systems Ge-M₂X₃ (M-In, Sb; X-S, Se) and Ge-MO₂ (M-Ge, Sn). Intermediate position is occupied with systems Ge-MIn₂X₄ (M-Zn, Mn, Eu(II), Yb(II); X-S, Se) and Ge-EuX (X-S, Se) in which appreciable interaction is shown only by systems with Eu(II). In systems Ge-Sb₂X₃ (X - S, Se) fact of vitrification is established, that is revealed in appreciable gypsochromic shift of maximum on a spectrum of diffuse reflectance and change of IR spectra. In case of systems Ge-MO₂ (M - Ge, Sn) on IR spectra smoothing of peaks of absorption, and also original modulation of curves characteristic for GeO is obviously shown. The estimation of conditional temperatures of evaporation of composites that has allowed defining investigated systems as CVD ("Chemical Vapor Deposition") - composites is spent by a method of thermodynamic calculations. The coatings received from composites are X-ray amorphous. The majority of them possesses high refraction indices (2.2-3.7), and also low optical losses and high mechanical durability (group 0). One of CVD - composites, namely Ge-Sb₂S₃ is used for a finishing stage of deep clearing of ZnS from oxide impurity. The received material possesses the raised optical and operational properties in comparison with the standard and is offered for creation of absorbing coatings of new type for an IR spectrum range.

Keywords: Germanium, chalcogenides (oxides) of metals, CVD - composites, thin-film coatings, optical properties, an IR spectrum range.