

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЧИГРИНОВ ВАЛЕНТИН ЕРЛЕНОВИЧ

УДК 539.26+546.162

ДИСЕРТАЦІЯ
ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ ГЕРМАНІЙ – ХАЛЬКОГЕНІД (ОКСИД)
МЕТАЛУ
II-V ГРУП, СТРУКТУРА Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТИВ ТА
ПОКРИТТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.Е. Чигринов

Науковий керівник: Зінченко Віктор Федосійович,
доктор хімічних наук, професор

Одеса – 2017

АНОТАЦІЯ

Чигринов В.Е. Взаємодія в системах Германій – халькогенід (оксид) металу II-V груп, структура й оптичні властивості композитів та покриттів на їх основі. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) 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 II-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 дифузного 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 помітну 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 характеру ІЧ спектрів. У випадку систем Ge-MO₂ (M - Ge, Sn) на ІЧ спектрах явно виражено характерне для GeO згладжування піків поглинання, а також своєрідну осциляцію 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 (2.8-3.7), а також низькі оптичні втрати й високу механічну міцність (група 0). Один з CVD - композитів, а саме, Ge-Sb₂S₃ використано 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.

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. 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.

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. Розроблено спосіб одержання нового плівкоутворюючого матеріалу – високочистого цинк сульфїду, 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 очистки оформлено лабораторним регламентом. Розроблені автором матеріали застосовуються у практиці конструкторських робіт КП Спеціального приладобудування "Арсенал" (м. Київ).

Ключові слова: Германій, халькогеніди (оксиди) металів, CVD - композити, тонкоплівкові покриття, оптичні властивості, ІЧ діапазон 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. – Qualification scientific article on privileges of the manuscript.

Thesis for a candidate degree (PhD) 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 reveals in appreciable gypsochromic shift of maximum on a spectrum of diffuse reflectance and change of IR spectra character. In case of systems Ge-MO₂ (M - Ge, Sn) on IR spectra smoothing of peaks of absorption, and also original oscillation 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 carried out by a method of thermodynamic calculations. The coatings received from composites are X-ray amorphous. The majority of them possesses high refractive indices (2.8-3.7), 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 spectral range.

For the first time CVD – mechanism of interaction in systems $\text{Ge-M}_x\text{X}_y$ (M– Zn, Mn, In, Sn, Sb, Eu, Yb; X – O, S, Se) at thermal annealing in vacuum is established and thermodynamic parameters of processes are determined. A phenomenon of oscillation on the IR transmittance spectra of GeO and systems GeO - GeO_2 , Ge - GeO_2 та Ge - SnO_2 , connected with nano-structuring GeO with amorphous structure is revealed. Possibility of prognostication of optimal conditions (temperature and vacuum) of carrying out of processes of evaporation of composites for obtaining thin-film coatings with required parameters is shown. For the first time effect of nano-structuring process of CVD – composites at condensation on substrates on optical properties and mechanical durability of thin-film coatings is revealed. Possibility of application of CVD – processes for deep cleaning ZnS from oxygen-containing admixture is established.

A series of materials based on systems Germanium - metal chalcogenides for interference optics of IR interval of a spectrum with high optical and operational parameters which exceed standard values is evaporated. A way of obtaining new film-forming material – high-purity zinc sulfide loosed oxygen - containing admixtures which exhibit extremely high durability in the coating is worked-out. Antireflection (light-absorbing) coatings with using above mentioned material which has wide working. Spectral interval and high operational (parameters) is created. A way of clearing is formatted with laboratory regalement. Materials worked - out by the author are applied in the practice of constructor works of SE of Special instrument - making "Arsenal" (Kyiv).

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

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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.
2. Зінченко В.Ф. Особливості ІЧ – спектроскопії нанокompозитів 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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
9. 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.
 10. 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.
 11. 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.
 12. 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.
 13. 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.
 14. 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. 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.
2. 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.
 3. 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.
 4. 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, Одеса, Вид-во ТОВ "ІНВАЦ". -вип.1.-С.3-4.
 5. 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 конф. "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.
 6. Mazur O.S. Identification and elimination of oxygen-containing impurities in film-forming material ZnS / O.S. Mazur, **V.E. Chygrynov** // XVII конференція молодих учених и студентів-хіміків Южного регіона України с міжнародним участієм: тези доповідей.-Одесса, Україна, 28-30 апреля 2015 г. Вид-во рекламно-поліграфічного центру "Акваріум", м.Одеса.-С.38.

7. Зинченко В.Ф. ИК спектроскопическое исследование наноструктурирования в системах оксидов германия /В.Ф. Зинченко, **В.Э. Чигринов**// 5^я Международная конференция *HighMatTech*: тезисы докладов.-Киев, Украина, 05-08 октября 2015 г., Киев, Изд-во Института проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАН Украины. -С.127.
8. Чигринов В.Е. Синтез и свойства CVD-композитов и тонкопленочных нанокомпозитов систем халькошпинель – германий // 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.
9. 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.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. 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.
2. Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозгова О.В., Нечипоренко Г.В. Вплив добавки германію у композиті $MnIn_2S_4-Ge$ на властивості одержуваних тонкоплівкових покриттів // "Вісник" УМТ. – 2016.– №1(9).– С.56-62.
3. Патент України на корисну модель №75529 від 10.12.2012 р. / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболь В.П., Садковська Л.В., **Чигринов В.Е.** Матеріал для тонкоплівкових одношарових покриттів.

4. 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 сульфїду від оксидних домішок.
5. Патент України на корисну модель №81076 від 25.06.2013р./Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів.
6. Патент України на корисну модель №85460 від 25.11.2013 р. / Зінченко В.Ф., **Чигринов В.Е.**, Магунов І.Р., Соболь В.П., Мозкова О.В. Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для інтерференційних покриттів.
7. 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.
8. Патент України на корисну модель №91274 від 25.06.2014 р. / **Чигринов В.Е.**, Зінченко В.Ф., Мозкова О.В. Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів.
9. 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.
10. 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.

Зміст

Анотація	2
Summary	4
Зміст	11
Перелік умовних позначень	14
Вступ	15
1 Стан досліджень в області систем на основі германію та халькогенідів оксидів металів II-V груп (огляд літератури)	21
1.1 Фізико-хімічні властивості германію. Оксиди і халькогеніди германію	21
1.2 Оксиди Стануму і станати металів	28
1.3 Фізико-хімічні властивості оксиду Цинку, халькогенідів Цинку, Індію та Стібію	30
1.4 Складні халькогеніди типу шпінелей ($ZnIn_2S_4$, $MnIn_2S_4$, $EuIn_2S_4$, $EuIn_2Se_4$, Yb_3S_4 ($YbYb_2S_4$), $YbIn_2S_4$, $YbIn_2Se_4$)	37
1.5 Халькогеніди і оксиди металів як плівкоутворюючі матеріали. Загальна характеристика тонкоплівкових покриттів.	38
1.5.1 Оксиди і халькогеніди германію та олова як плівкоутворюючі матеріали	39
1.5.2 Халькогеніди Цинку, Індію та Стибію як плівкоутворюючі матеріали	41
1.5.3 Халькошпінелі як плівкоутворюючі матеріали	45

2	Методи експериментального дослідження	46
2.1	Синтез композитів. Ідентифікація методом РФА	46
2.2	Спектроскопічні методи	51
2.2.1	Електронна спектроскопія дифузного відбиття	51
2.2.2	ІЧ спектроскопія пропускання	52
2.3	Термічне випаровування в вакуумі і визначення параметрів тонкоплівкових покриттів	52
3	Прогнозування процесів, що відбуваються в композитах Германій-халькогенід (оксид) металу	56
3.1	Термодинамічна оцінка реакцій випаровування композитів	56
3.2	Термічна та структурна оцінка процесів конденсації на підкладках пароподібних продуктів CVD-композитів	66
	Висновки до розділу 3	69
4	Синтез та ідентифікація продуктів взаємодії в композитах систем Германій-халькогенід (оксид) металу	70
4.1	Системи Германій-халькогенід цинку	70
4.2	Системи Германій-халькогенід Індію (Стибію)	74
4.3	Застосування композитів Германій-сульфід Стибію для очищення сульфиду Цинку від оксидних домішок	82
4.4	Системи Германій-халькогеніди Європію (халькошпінелі)	91
4.5	Системи Германій-оксид Германію (Стануму)	105
	Висновки до розділу 4	111

5	Застосування синтезованих CVD-композитів як плівкоутворюючих матеріалів для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра	113
5.1	Покриття на основі композитів Германій-селенід Цинку	113
5.2	Покриття на основі композитів Германій - халькогеніди Індію (Стибію)	116
5.3	Покриття на основі очищеного сульфіді Цинку	120
5.4	Покриття на основі систем Германій-халькогеніди Європію (халькошпінелі)	123
5.5	Покриття на основі композитів Германій-оксид Германію (Стануму)	133
	Висновки до розділу 5	135
	Висновки	137
	Список використаних джерел	139

Перелік умовних позначень

ПУМ - плівкоутворюючий матеріал

ІЧ - інфрачервоний

РФА - рентгенівський фазовий аналіз

CVD - Chemical Vapor Deposition

ДВ - дифузне відбиття

R - коефіцієнт відбиття

Вступ

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 сульфіди і селеніди металів. Проте, через вміст домішок оксидів, а також недостатню 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 компоненту – 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 легких 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 $\text{Ge-M}_x\text{X}_y$ (M – Zn, Mn, In, Sn, Sb, Eu, Yb; X – O,

S, Se) при термічній обробці у вакуумі, визначено термодинамічні параметри процесів.

Уперше виявлено явище осциляції на ІЧ спектрах пропускання GeO та систем GeO - GeO₂, Ge - GeO₂ та Ge - SnO₂, 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 сульфїду, 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. 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) (Киев, Украина, 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 конференції молодих учених 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 164 сторінках та включає 13 таблиць й 36 рисунків. Список використаної літератури нараховує 155 найменувань.

Розділ 1

Стан досліджень в області систем на основі германію та халькогенідів оксидів металів II-V груп (огляд літератури)

1.1 Фізико-хімічні властивості германію. Оксиди і халькогеніди германію

Германій (лат. Germanium, символ Ge) - хімічний елемент IV групи періодичної системи Д.І. Менделєєва; порядковий номер 32, атомна маса 72.59. Германій - тверда (кристалічна) речовина сіро-білого кольору з жовтуватим відтінком і металевим блиском. Кристалізується в кубічній (алмазоподібній) структурі; параметр елементарної комірки $a = 0.5657$ нм. Щільність германію в твердому стані становить 5.327 г / см³ (25°C). Коефіцієнт теплопровідності дорівнює 60 Вт / (м · К) при 25°C. [1]. Для всіх речовин з атомним типом кристалічної структури, до яких відноситься і германій, характерна крихкість: при кімнатній температурі германій може бути легко розтертий в дрібнодисперсний стан. Однак, при температурі вище 550°C германій піддається пластичній деформації. Твердість германію за мінералогічною шкалою складає 6-6,5; коефіцієнт стисливості (в інтервалі тисків 0 - 120 ГН / м²) - $1.4 \cdot 10^{-7}$ м²/ МН.

При плавленні густина германію зростає стрибком до 5.557 г / см³ (1000°C), що обумовлено руйнуванням системи ковалентних зв'язків і їх металізацією з відповідним зростанням координаційного числа (з 4 до 8). Температура плавлення становить 937.5°C, температура кипіння - близько 2700°C. У пароподібному стані германій в основному складається з одноатомних молекул, хоча незначна частина (близько одиниць відсотків) можуть бути багатоатомними Ge_n (n = 2-8) [1]. Поверхневий натяг розплавленого германію становить близько 0.6 Н / м.

Германій - це типовий напівпровідник, що володіє шириною забороненої зони 0.69 (за іншими даними, 0.81) еВ (25°C), причому, заборонена зона складається з двох підзон, що обумовлює непрямі електронні переходи.

Питомий електроопір глибоко очищеного германію (при вмісті домішок менш $10^{-8} \%$) становить $0.60 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($60 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) при 25°C . Германій прозорий в ІЧ діапазоні спектра з довжиною хвилі більше 1.8 мкм (до $20\text{-}25 \text{ мкм}$), причому, прозорість матеріалу помітно знижується при довжинах хвиль понад 10 мкм ; друга смуга пропускання починається з $30\text{-}40 \text{ мкм}$. Вочевидь, складний характер області прозорості германію в ІЧ діапазоні обумовлений наявністю на поверхні германію тонкої оксидної плівки [2]. Показник заломлення n_{Ge} становить $4.0\text{-}4.1$ в зазначеному діапазоні [3]. У тонкоплівковому стані германій утворюється при конденсації його парів, причому, його структура рентгеноаморфна і до кінця не розшифрована. Важливо відзначити, що в аморфному германії зберігається характерне для кристалічної речовини координаційне число 4, однак, з деформацією тетраєдрів [1]. У тонкоплівковому стані оптичні і електричні характеристики германію відрізняються від таких для масивного зразка: за даними [4], ширина забороненої зони в тонких шарах германію сягає 1.05 eV , що в $1.3 - 1.5$ рази вище значень, характерних для крупнокристалічного германію. За даними інших авторів [5], тонкоплівковий германій прозорий, починаючи з 0.9 мкм ; при цій довжині хвилі показник заломлення становить близько 4.5 і швидко зменшується до 3.5 при 2.5 мкм . Авторами розраховані розміри наночастинок германію в плівці, які складають $5\text{-}6 \text{ нм}$.

У хімічних сполуках германій зазвичай проявляє ступені окислення $+2$ і $+4$, причому, остання більш стійка. При кімнатній температурі германій не окислюється киснем повітря завдяки наявності на його поверхні оксидної плівки. Стійкий до впливу води, розчинів лугів, розведених соляної та сірчаної кислот, але легко взаємодіє з царською горілкою і лужним розчином перекису водню. Крім того, концентрована сірчана і плавикова кислоти взаємодіють з ним при підвищених температурах. Аналогічну поведінку по відношенню до германію проявляють розплавлені луги. [1,6]. При температурі понад 700°C спостерігається виражена взаємодія германію з киснем повітря, а в

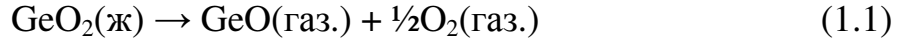
розплавленому стані германій згорає на повітрі з утворенням оксидів германію. При нагріванні порошкоподібного германію в середовищі азоту або аргону, в складі якого Оксигену менше 1%, відбувається інтенсивна сублімація при 800 - 850°C. За своїм складом сублімат близький до оксиду германію (II). При нагріванні германій здатний взаємодіяти з галогенами і сіркою[7]. Нітрид германію утворюється при нагріванні германію в атмосфері аміаку при 600 - 700°C. Водень, азот і вуглець з елементним германієм не реагують; тому графіт є найбільш поширеним матеріалом для виготовлення тиглів, в яких здійснюється плавка германію. Він здатний сплавлятися з більшістю металів, і з багатьма з них утворює легкоплавкі суміші. Для германію характерні різноманітні сполуки: оксиди, сульфід, нітриди, гідриди, інтерметаліди й металоорганічні сполуки [8].

Оксид Германію (IV), або діоксид Германію є порошком білого кольору. Сполука існує у вигляді двох кристалічних модифікацій: гексагональної, так званої "розчинної" (β -GeO₂) і тетрагональної, "нерозчинної" (α -GeO₂). β -GeO₂ утворюється при гідролізі тетрагалогеніди Германію або германатов лужних металів. α -GeO₂ отримують шляхом нагрівання до 200-500°C β -GeO₂, що містить домішки солей або гідроксидів лужних металів [9]. Існує також аморфний (склообразний) GeO₂, близький за структурою та властивостями до β -GeO₂. Гексагональна модифікація має таку ж структуру, що і α -SiO₂ (кварц). У цій структурі у германію координаційне число дорівнює 4; параметри елементарної комірки складають: $a = 0.4972$ нм, $c = 0.5648$, $z = 3$. Щільність при 20°C становить 4.70 г / см³. Тетрагональна α -GeO₂ володіє структурою, аналогічною SnO₂ (каситерит). Германій в цій структурі проявляє координаційне число, рівне 6; параметри елементарної комірки складають: $a = 0.4395$ нм, $c = 0.2860$ нм. Щільність при 20°C дорівнює 6.24 г / см³. Під дією високого тиску переходить в ромбічну модифікацію типу CaCl₂. Тетрагональний діоксид Германію при 1033°C переходить в гексагональну форму, причому, ентальпія $\alpha \rightarrow \beta$ переходу становить 21.6 кДж / моль. β -

модифікація і склоподібна форма GeO_2 , як зазначалося вище, відносно добре розчинні у воді (відповідно, 4.3 і 5.18 г/л при 20°C), при цьому в розчині утворюються полімерні аніони, наприклад, $[\text{HGe}_5\text{O}_{11}]^-$, $[\text{Ge}_5\text{O}_n]^{2-}$ [10]. Реагують з фтористоводневою і соляною кислотами, розчинами лугів (в останньому випадку - з утворенням солей метагерманієвої (H_2GeO_3) або ортогерманієвої (H_4GeO_4) кислот. У той же час, α -модифікація практично нерозчинна у воді ($4.5 \cdot 10^{-3}$ г/л при 20°C); слабо реагує з розчинами лугів - лише при нагріванні, не реагує з фтористоводневою і соляною кислотами. Обидві модифікації GeO_2 реагують з сіркою при $550\text{-}900^\circ\text{C}$ і з H_2S при 650°C , утворюючи GeS_2 . Гідроген, Карбон, монооксид Карбону, а також деякі метали відновлюють діоксид Германію (β - GeO_2 значно легше, ніж α - GeO_2) до Германію. Утворює обмежені тверді розчини з SiO_2 і TiO_2 відповідних модифікацій. Отримують GeO_2 гідролізом GeCl_4 з послідовним сушінням і прожарюванням осаду при 900°C . При цьому зазвичай утворюється суміш аморфного і гексагонального GeO_2 [11]. Для отримання β - GeO_2 цю суміш переплавляють, а потім нагрівають при 1080°C протягом 4 годин або повільно охолоджують від 1080 до 1050°C і витримують при цій температурі протягом 5 годин. α - GeO_2 отримують шляхом нагрівання β -модифікації при 350°C і вище в присутності евтектичної суміші $\text{KCl} - \text{LiCl}$ або Li_2CO_3 , а також KCl . Склоподібний GeO_2 утворюється при нагріванні його розплаву до 1400°C і наступному швидкому охолодженні [12]. GeO_2 (у вигляді суміші аморфної і гексагональної структур) може бути отриманий також окисленням Ge 3%-ним розчином H_2O_2 з подальшим упарюванням розчину і прокалюванням осаду.

Діоксид Германію - вихідна речовина при виробництві Германію; є компонентом спеціальних стекол для оптоелектроніки і волоконної оптики, що характеризуються високими значеннями показника заломлення і прозорості в ІЧ області спектра, емалей, глазури [13]. З нього отримують інші сполуки Ge , наприклад, германати і фторогерманати. В інтервалі температур $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$

GeO₂ практично не випаровується. Розплавлений діоксид Германію випаровується за дисоціативним механізмом за схемою:



GeO₂ має амфотерні властивості з переважанням кислотних: легко взаємодіє з розчинами лугів і набагато гірше з розведеними розчинами кислот. Сплавленням GeO₂ з іншими оксидами можуть бути отримані похідні Германієвої кислоти - Германати металів (Li₂GeO₃, Na₂GeO₃, Zn₂GeO₄ і ін.) - тверді речовини з дуже високими температурами плавлення [7].

Оксид германію (II). GeO - темно-коричнева (аж до чорного) аморфна речовина; згідно сучасних поглядів, оксид Германію (II) в твердому стані не є індивідуальною сполукою, а являє собою наноккомпозит, в якому в матриці склоподібного GeO₂ розподілені наночастинки Германію. У той же час, GeO в газоподібному стані є індивідуальною сполукою з незначною часткою полімерних частинок (GeO)_n. Довжина зв'язку Ge-O в молекулах GeO в газоподібному стані становить 0.1652-0.1655 нм, а енергія дисоціації - 657 кДж / моль. Температура сублимації в інертній атмосфері становить понад 700°C. Щільність GeO становить 4.4 г / см³ [14]. При кімнатній температурі GeO цілком стійкий як в сухому, так і у вологому повітрі. При температурі близько 400°C окислюється до GeO₂. Практично не розчинний у воді, а розчинена частина утворює гідроксид Германію (II). Взаємодіє з галогеноводневими кислотами, утворюючи солі Ge²⁺; окислюється HNO₃, KMnO₄, хлорною водою, H₂O₂. При окисненні Хлором або Бромом при 250°C утворюються тетрагалогеніди Германію та GeO₂. GeO отримують нагріванням суміші Ge з GeO₂ при 750°C в інертному середовищі (N₂, Ar, He) за реакцією:

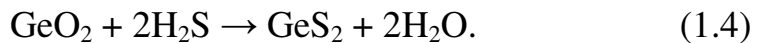


або шляхом нагрівання Германію в струмі вуглекислого газу при температурі 800-900°C:



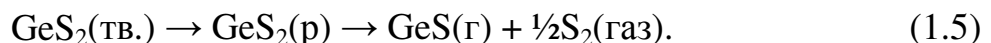
При нагріванні GeO в кварцовому тиглі до температури 800°C утворюється жовта глазур невстановленого складу [15]. З соляної кислотою взаємодіє при нагріванні до 175°C; при цьому утворюються GeCl₂ і H₂O. Окислюється концентрованою HNO₃, розчином KMnO₄ і хлорною водою, утворюючи, мабуть, колоїдні системи діоксиду Германію [16].

Дисульфід Германію. GeS₂ існує в двох формах: кристалічній, яка виходить при нагріванні двоокису Германію в парах Сульфуру або струмі сірководню, і аморфній, що утворюється при дії сірководню на сильноокислі розчини GeO₂ [9]:



Утворюється також при розкладанні тіогерманату амонію сірчаною кислотою і при нагріванні двоокису Германію з піритом (FeS₂). Дисульфід Германію виходить при взаємодії Германію з елементним Сульфуром при температурі 900°C. Існують також моносульфід Германію GeS та аналогічні сполуки Германію з Селеном і Телуром, які володіють напівпровідниковими властивостями [17].

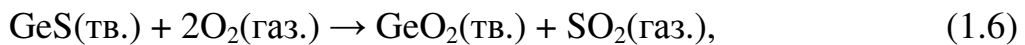
Кристалічний GeS₂ являє собою порошок білого кольору, погано змочується водою. Щільність сполуки - 2.95 г / см³. Плавиться з частковим розкладанням при 840°C за схемою:



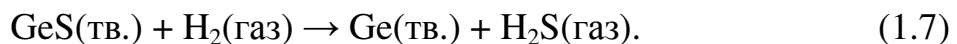
Дисульфід Германію в воді при низькій температурі повільно гідролізується. Гідроліз проходить до кінця при підвищеній температурі. Не взаємодіє з концентрованими соляною та сірчаною кислотами, а концентрована

азотна кислота здатна окиснювати його до GeO_2 і SO_2 . Розчиняється в лугах, особливо, в присутності перекису Гідрогену, в аміаку, в розчинах сірчистого амонію і сульфідів лужних металів.

Моносульфід Германію. GeS синтезують шляхом нагрівання суміші GeS_2 і елементного германію в інертному середовищі, нагріванням GeS_2 в струмі водню при $700\text{-}800^\circ\text{C}$ і осадженням за допомогою H_2S з солянокислого розчину GeCl_2 [1]. GeS утворюється також під час спалювання при нестачі Оксигену органічних або вуглистих речовин, що містять Германій та Сульфур. Залежно від способів отримання, моносульфід Германію має вигляд чорних кристалів (щільність 4.012 г / см^3) або аморфного коричневого або темно-червоного порошку (щільність 3.31 г / см^3). Аморфна форма і кристалічна модифікація подібні за хімічними властивостями, причому, остання характеризується меншою реакційною здатністю. При нагріванні на повітрі вище 350°C моносульфід Германію окислюється за схемою:



а також відновлюється воднем до елементного германію:

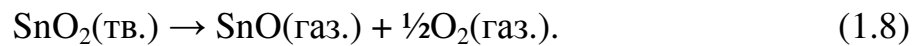


Інші халькогеніди Германію [18].

Халькогеніди елементів підгрупи Германію, як і оксиди, утворюють два ряди: монохалькогеніди складу EX і діхалькогеніди GeX_2 . Халькогеніди (крім GeTe_2) Германію отримують безпосередньо взаємодією компонентів при підвищеному тиску парів халькогена. Всі монохалькогеніди Германію є фазами змінного складу загальної формули GeX_{1+y} ($\text{X} - \text{S, Se, Te, } y < 1$). Тому їх властивості змінюються з складом і залежать від умов отримання. Оскільки області однорідності вузькі, невелика зміна складу в межах існування фази призводить до різкої зміни властивостей, особливо, електричних та оптичних[19].

1.2 Оксиди Стануму і станати металів

Діоксид Стануму, SnO₂- безбарвні кристали, кристалічна решітка-тетрагональної сингонії типу рутилу(α -TiO₂); параметри решітки: $a= 0.4738$ нм, $c= 0.3188$ нм, $z = 4$, просторова група P42 / nmm. Температура плавлення становить 1630°C; температура кипіння дорівнює 2500°C; щільність - 7.0096 г/см³ [20]. Випаровується переважно за дисоціативним механізмом:



Практично не розчинний у воді. Стійкий у водних розчинах кислот, солей, лугів, різних відновників. При сплавці з лугами і карбонатами лужних металів утворюються станати складу M₂Sn(OH)₆. При нагріванні в присутності відновників перетворюється в метал. SnO₂-полупроводник *n-типу*, його ширина забороненої зони становить 3.54 еВ. Рухливість електронів становить 7см²/ (В · с), а їх концентрація - 3.5 x 10¹⁴ см⁻³ [20]. При легуванні елементами V групи (наприклад, Sb) електрична провідність SnO₂ зростає в 10³-10⁵ разів. SnO₂ прозорий у видимому діапазоні довжин хвиль, відображає ІЧ випромінювання з довжиною хвилі вище 2 мкм. Полікристалічний SnO₂ отримують прожарюванням солей Sn (IV) на повітрі, осадженням олов'яних кислот з розчинів солей Sn і їх подальшим прожарюванням на повітрі при температурах до 1230°C [21]. Плівки SnO₂ отримують окисленням плівок Sn, методом хімічних транспортних реакцій з хлоридів Sn або оловоорганічних сполук з їх подальшим піролізом або гідролізом на підкладках, конденсацією SnO₂ в вакуумі з парової фази.

Крім натрієвої солі, існують також станати іншого складу [16]. При додаванні до розчинів лужних розчинів гідроксостанатів невеликих кількостей розбавлених сильних кислот або при пропущенні в них діоксиду Карбону виходять об'ємні білі опади, які розчиняються в надлишку сильних кислот, а також в розчинах лугів. Розрізняють два види станатних кислот: α - і β - станатні

кислоти, які розрізняються своєю хімічною активністю(α -станатна кислота значно активніше хімічно)[22].

Монооксид Стануму, SnO - кристали чорного кольору, кристалічна решітка тетрагональної сингонії типу α -PbO (плюмбовий глет); параметри решітки складають: $a= 0.3802$ нм, $c= 0.4838$ нм, $z = 2$; просторова група P42 / nmm. Щільність SnO становить 6.446 г / см³; при тиску вище 90 ГПа переходить в ромбічну модифікацію ($a= 0.382$ нм, $b= 0.361$ нм, $c= 0.430$ нм, $z = 2$, просторова група Pт2п) [23]. Практично не розчиняється у воді. Має амфотерні властивості з переважанням основних властивостей: розчинний в кислотах з утворенням солей Sn²⁺. У кислих розчинах проявляє відновні властивості, окиснюючись до сполук Sn (IV); на повітрі при температурі вище 400°C окислюється до SnO₂. В інертному середовищі при температурі понад 180°C диспропорціонує на SnO₂ і Sn. Напівпровідник *p*- або *n*-типу в залежності від умов отримання: діркову провідність (питомий опір $0.33-1 \times 10^4$ Ом · см) мають кристали, отримані осадженням з розчинів SnCl₂ содою або NH₃ і висушені при температурах до 100°C. Зразки монооксиду Стануму, отримані при температурах вище 180°C, мають електронну провідність. У літературі описані дві основні модифікації SnO: синьо-чорного і червоного кольору [24]. Термодинамічно стійка тільки перша із зазначених модифікацій SnO. Використовують SnO для отримання солей Sn²⁺, як каталізатор реакцій заміщення і гідролізу, чорного пігменту у виробництві скла, відновника в металургії [21]. Дана модифікація утворюється з елементів при окисненні металевого Стануму на вологому повітрі і при термічному зневодненні гідроксиду Стануму (II), який випадає з водного розчину солі Стануму (II) при дії на нього луку. Червону модифікацію SnO отримують шляхом обережного термічного розкладання суспензії гідроксиду Стануму (II) в присутності значної кількості хлориду амонію, а також нагрівання Sn (OH)₂ в розведених розчинах оцтової кислоти в присутності фосфату Натрію [25].

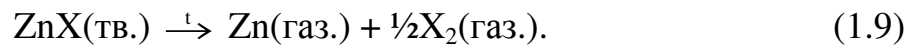
1.3 Фізико-хімічні властивості оксиду Цинку, халькогенідів Цинку, Індію та Стібію

Оксид Цинку, ZnO - безбарвний кристалічний порошок, кристалічна решітка гексагональна, типу вюртцита; параметри решітки: $a = 0.3250$ нм, $c = 0.5207$ нм, $z = 2$; просторова група $R\bar{6}3mc$ [26]. Температура плавлення становить $1975^\circ C$, температура кипіння - $2360^\circ C$; щільність становить 5.61 г/см³ [16]. Є прямозонним напівпровідником n-типу з шириною забороненої зони $3,36$ еВ. При нагріванні оксид цинку змінює біле при кімнатній температурі забарвлення на жовте. Пояснюється це зменшенням ширини забороненої зони і відповідним батохромним зрушенням краю в спектрі поглинання з УФ у синю область. Показник заломлення дорівнює 2.015 і 2.068 [27].

Оксид Цинку практично не розчинний у воді; проявляє амфотерні властивості: при взаємодії з кислотами утворює відповідні солі, а при реакції з розчинами лугів - комплексні три-, тетра-і гексагідроксоцинкати.

Сполуки Zn з халькогенами. При атмосферному тиску халькогеніди Цинку, зокрема ZnS , існують у вигляді двох модифікацій: α - ZnS зі стабільною кубічної структури типу сфалериту ($a = 0.5411$ нм, просторова група $F\bar{4}3m$, $z = 4$), і β - ZnS з метастабільною гексагональною структурою типу вюртциту ($a = 0.3820$ нм, $c = 0.6251$ нм, просторова група $R\bar{6}3mc$, $z = 2$) [28]. Температура переходу сфалериту у вюртцит $1020^\circ C$. Температура плавлення β - ZnS близько $1900^\circ C$ (під тиском); переганяється при $1885^\circ C$ [29]. Щільність сульфїду Цинку становить: 4.09 г / см³ для α - ZnS і 3.98 - 4.08 г/см³ для β - ZnS [30]. Можливе одержання кристалів зі структурами, що включають кубічні (тришарові) і гексагональні (двошарові) упаковки (політипія) [23]. Особливо багато політипних модифікацій (до 150) відомо у ZnS . У разі сульфїду Цинку зразки часто містять фази обох модифікацій. Показник заломлення сульфїду Цинку, за даними [31], становить 2.638 для сфалериту, а для вюртциту - 2.366 і 2.378 . Що стосується селенїду і телуриду Цинку, вюртцитна модифікація для них не типова і виходить лише при швидкій конденсації тонких плівок з газової

фази [32]. Параметр кристалічної решітки сфалериту ZnSe становить 0.5669 нм; ZnSe типу вюртциту кристалізується в просторовій групі $R\bar{6}_3mC$ з параметрами решітки $a = 0.401$, $z = 0.654$ нм. Температура плавлення селеніду Цинку становить 1520°C . Параметри решітки ZnTe складають $a = 0.6089$ нм для сфалериту, і $a = 0.427$ і $z = 0.699$ нм для вюртциту. Температура плавлення ZnTe становить близько 1300°C . При високому тиску всі халькогеніди Цинку переходять в інші кубічні модифікації зі структурою типу NaCl (за іншими даними, типу CsCl). Всі халькогеніди цинку складу ZnX (X - S, Se, Te) випаровуються за дисоціативним механізмом:



Для сульфїду ZnS рівняння температурної залежності тиску пару мають такий вигляд:

для сфалериту:

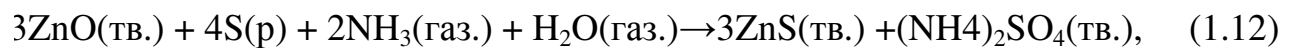
$$\lg p \text{ (мм.рт.ст.)} = 10.571 - 13846 / T \text{ (в інтервалі } T = 1095 - 1435\text{K)}, \quad (1.10)$$

для вюртциту:

$$\lg p \text{ (мм.рт.ст.)} = 9.842 - 13026 / T \text{ (в інтервалі } T = 1482 - 1733\text{K)}. \quad (1.11)$$

Модифікації, що існують при атмосферному тиску - це типові широкозонні напівпровідники з прямими переходами (ширина забороненої зони становить 3.6-3.64 eV для ZnS, 2.82 eV для ZnSe і 2.33 eV для ZnTe [33]. У них спостерігається п'єзоелектричний ефект. Халькогеніди Цинку мають високу чутливість до електромагнітного випромінювання, аж до самого короткохвильового. Цим обумовлені основні області їх застосування як люмінофорів, сцинтиляторів, матеріалів ІЧ оптики і т.п. Сульфід Цинку застосовується в якості люмінофора для екранів електронно-променевих і рентгенівських трубок, сцинтиляторів, матеріалу для напівпровідникової техніки, компонента білого пігменту [34]. ZnS у вигляді білого аморфного

осаду виходить при дії H_2S або $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на нейтральні розчини солей Цинку. Свіжоосаджений ZnS добре розчинний в сильних мінеральних кислотах, але не розчиняється в оцтовій кислоті, розчинах лугів, NH_3 , сульфідів лужних металів. При стоянні осад поступово кристалізується, що веде до зменшення розчинності в кислотах. Розчинність ZnS (у формі сфалериту) в воді становить $\sim 6 \cdot 10^{-6\%}$ мас.[28, 35]. Розчинність вюртциту значно (приблизно в 8 разів) вище. У вологому повітрі і у вигляді водної суспензії ZnS повільно окислюється до ZnSO_4 . В органічних розчинниках не розчиняється. Температура займання на повітрі становить 755°C . Існують різні способи синтезу ZnS . Так, ZnS отримують з Zn і S в режимі високотемпературного синтезу (СВС). Використовують також гідротермальний метод за схемою:



а також осадження з водних розчинів: з лужних - дією тіосечовини, з слабокислих (рН2-3) розчинів - дією H_2S . Монокристали вирощують з розплаву методом спрямованої кристалізації під тиском Ar , з розчину в розплаві, наприклад PbCl_2 , осадженням з газової фази - в результаті сублімації, взаємодією парів компонентів або транспортними реакціями з I_2 або NH_4Cl в якості носія, гідротермальних методом - з розчин H_3PO_4 або KOH . Плівки сульфиду Цинку отримують зазвичай термічним випаровуванням у вакуумі з подальшою конденсацією [36]. Природні мінерали сфалерит і вюртцит служать сировиною для отримання Zn .

Дисульфід ZnS_2 - нестійка сполука типу полісульфіду, легко розкладається при нагріванні. Кристалізується в кубічній структурі типу піриту (FeS_2), параметр решітки $a = 0.59542$ нм, $z = 4$; щільність становить 5.56 г / см³. Отримують взаємодією ZnS і S при тиску 6.5 ГПа і $400-600^\circ \text{C}$., в тому числі при синтезі в режимі СВС [37].

ZnSe може бути отриманий з розчину у вигляді лимонно-жовтого осаду, що погано фільтрується, методом осадження з розчинів. Вологий ZnSe дуже

чутливий до дії кисню повітря і легко окиснюється. Висушений або отриманий сухим шляхом стійкий на повітрі, його окиснення з випаровуванням SeO_2 починається лише при $300\text{-}350^\circ\text{C}$. Розкладається розведеними кислотами з виділенням H_2Se . Отримують ZnSe також взаємодією Zn з Se , ZnS з H_2SeO_3 з подальшим прожарюванням при $600\text{-}800^\circ\text{C}$ в інертному середовищі. Монокристали селеніду Цинку вирощують спрямованою кристалізацією розплаву під тиском, осадженням з газової фази - сублімацією, взаємодією парів компонентів або транспортними реакціями. Плівки отримують з газової фази. Для селеніду ZnSe (кубічна модифікація) рівняння температурної залежності тиску пару має вигляд:

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 9.436 - 12140 / T \text{ (в інтервалі } T = 952\text{-}1209\text{K}). \quad (1.13)$$

ZnSe використовується в якості лазерного матеріалу, компонента люмінофорів, матеріалу для тонкоплівкових покриттів.

Діселенід ZnSe_2 зі структурою типу піриту ($a = 0.62930$ нм) отримано з простих речовин під тиском 6.5 ГПа при $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$.

Теллурид ZnTe , в залежності від способу отримання, являє собою сірий порошок, який отримує червоне забарвлення при розтиранні, або червоні кристали [32]. Стійкий на повітрі. Порошкоподібний матеріал руйнується водою. В органічних розчинниках не розчиняється, мінеральними кислотами розкладається з виділенням H_2Te . Синтезують ZnTe або сплавом компонентів в інертній атмосфері або нагріванням суміші ZnO з Te і щавлевою кислотою [37]. Монокристали вирощують спрямованою кристалізацією розплаву або витягуванням монокристала за Чохральським. Використовують також осадження з газової фази - шляхом сублімації, взаємодією парів компонентів або транспортними реакціями. Плівки отримують з газової фази. Рівняння температурної залежності тиску пари ZnTe має вигляд:

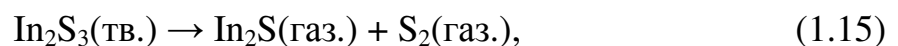
$$\lg p \text{ (мм.рт. ст.)} = 9.718 - 11513 / T \text{ (в інтервалі } T = 918 - 1095\text{K)}. \quad (1.14)$$

ZnTe - матеріал для фоторезисторів, приймачів ІЧ випромінювання, дозиметрів і лічильників радіовипромінювання, люмінофорів, напівпровідникових матеріалів, в т.ч. лазерах [28].

Халькогеніди Індію

Індій знаходиться в III групі періодичної таблиці в одній підгрупі з Бором, Алюмінієм, Галієм і Талієм. Хімічні властивості елементів цієї підгрупи в значній мірі визначаються поведінкою незаповненої зовнішньої електронної оболонки, що складається з двох s-електронів і одного p-електрона. Таким чином, основні ступені окислення Індію рівні +3 і +1. Підвищена стійкість двох s-електронів в атомах елементів цієї підгрупи з великими порядковими номерами вказує на те, що для цих елементів стійка нижча ступінь окислення, а для елементів з більш низькими порядковими номерами - вища [38].

Сульфід Індію (III), In_2S_3 являє собою темно-червоні ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) або жовті ($\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$) кристали. $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ модифікація стійка при кімнатних температурах, має тетрагональну сингонію, параметри решітки: $a = 0.536$ нм, $z = 1.33$. $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ - високотемпературна, кубічна модифікація з параметрами комірки $a = 1.0724$ нм, $Z = 10.667$. [15, 39] Щільність кристалів 4.648 г/см³. Ширина забороненої зони становить 2.11 еВ. Температура плавлення - 1050°C . Випаровується за дисоціативним механізмом:



причому рівняння температурної залежності тиску пари має вигляд:

$$\lg p \text{ (мм.рт. ст.)} = 12.05 - 15330 / T \text{ (в інтервалі } T = 986 - 1198\text{K)}. \quad (1.16)$$

Селенід Індію (III), In_2Se_3 є кристалічною речовиною чорного кольору. Існує у вигляді чотирьох різних модифікацій; $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ володіє тетрагональною сингонією, просторова група $R3m$, параметри решітки $a = 0.4052$ нм, $c =$

2.8765 нм, $Z = 3$, стійкий до температури 200°C ; $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ - гексагональної сингонії, просторова група P6_1 , параметри решітки: $a = 0.711$ нм, $c = 1.934$ нм, $Z=6$, стійкий в інтервалі температур $200\div 650^{\circ}\text{C}$; $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$, кубічної сингонії, стійкий в інтервалі температур $650 \div 750^{\circ}\text{C}$; $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ стійкий в інтервалі температур $750 \div 890^{\circ}\text{C}$ [40], щільність кристалів 5.67 г / cm^3 (5.8 г / cm^3 [41]), температура плавлення 890°C .

Випаровується за дисоціативним механізмом:



причому рівняння температурної залежності тиску пари має вигляд:

$$\lg p(\text{мм.рт. ст.}) = 11.33 - 10850 / T \quad (\text{в інтервалі } T = 923 - 1016\text{K}). \quad (1.18)$$

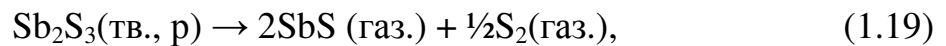
Селенід Індію (III) має напівпровідниковими властивостями, ширина забороненої зони становить 1.9 еВ.

Халькогеніди Стибію. Найбільш важливими з халькогенідів Стибію є сполуки складу Sb_2X_3 . Халькогеніди Стибію - напівпровідники, причому, Sb_2S_3 і Sb_2Se_3 фоточутливі. Практично не розчинні у воді [35]. Халькогеніди Стибію отримують сплавленням простих речовин в вакуумованих (запаяних) ампулах з кварцового скла. Для халькогенідів сурми характерне утворення твердих розчинів, наприклад, $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ та інших [42].

У промисловості Sb_2S_3 отримують (під технічною назвою "крудум") зейгеруванням (поділом суміші на компоненти в результаті відмінності в їх температурах плавлення) з антимонітових штучних руд або сублимацією у вакуумі з флотацийних антимонітових концентратів. Монокристали Sb_2S_3 вирощують осадженням з парової фази, монокристали Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 - з розплаву за методом Бріджмена. Зонну перекристалізацію використовують як для очищення, так і для отримання монокристалів.

Халькогеніди Стилбію зустрічаються в природі у вигляді мінералів - антимоніта (стибніт, сурм'яний блиск) Sb_2S_3 , метастібніта (аморфний) $Sb_2S_{2.9}$ - Sb_2S_3 , хоробетсуїта змінного складу, наприклад $Sb_{1.2}Bi_{0.8}S_3$, кермезіта Sb_2S_2O . Зустрічаються також рідкісний мінерал теллуросурма (теллурантимон) Sb_2Te_3 , складні сульфіді, телуріді, селеніді [35].

Сульфід Стилбію. Сульфід Стилбію (III) в природі зустрічається у вигляді мінералу антимоніта Sb_2S_3 ; являє собою темно-сірі кристали ромбічної сингонії, просторова група $Pbmn$, параметри решітки: $a= 1.1229$ нм, $b= 1.1310$ нм, $c= 0.3839$ нм, $z = 4$. Структура сульфіді Стилбію побудована з зигзагоподібних ланцюгів $-Sb-X-Sb-$, розташованих уздовж осі c [43]. Щільність кристалів 4.635 г / $см^3$, показник заломлення 4.046 . Ширина забороненої зони, за даними фотопровідності, становить 1.64 еВ. Температура плавлення $547^\circ C$ (за даними [30]- $560^\circ C$), температура кипіння - 1180 (за даними [30]- 1160) $^\circ C$. Випаровування сульфіді Стилбію відбувається за дисоціативним механізмом:



а загальний тиск пари зазначеного складу визначається рівняннями:

$$\lg p(\text{мм.рт. ст.}) = 10.48 - 9368 / T \quad (\text{в інтервалі } T = 676-770\text{К}), \quad (1.20)$$

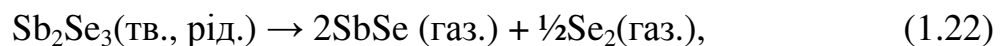
$$\lg p(\text{мм.рт. ст.}) = 8.76 - 8220 / T \quad (\text{в інтервалі } T = 1049-1337\text{К}), \quad (1.21)$$

де наведені дані для твердого та рідкого станів, відповідно.

Відома також аморфна форма Sb_2S_3 оранжево-червоного кольору, що утворюється при конденсації пари речовини на холодних поверхнях (в інертному середовищі). Щільність її становить 4.15 г / $см^3$. Ця форма має пірофорність, що говорить на користь її ультрадисперсного (можливо, нанодисперсного) характеру. Практично не розчинний у воді: $pIP = 89.66$ (для

кристалічної форми). Sb_2S_3 розчиняється в розчинах сульфідів лужних металів завдяки взаємодії з утворенням M_3SbS_3 і інших тіоантимонатів (III).

Халькогеніди Стибію при нагріванні в вакуумі сублімуються (Sb_2S_3 і Sb_2Se_3 - конгруентно, тобто без зміни складу конденсату у порівнянні з вихідною речовиною, Sb_2Ti_3 - інконгруентно); склад пара досить складний [44]. Випаровування Sb_2Se_3 , як і Sb_2S_3 , відбувається за дисоціативним механізмом:



причому загальний тиск пари визначається рівняннями:

$$\lg p(\text{мм.рт.ст.}) = 10.63 - 9566 / T \quad (\text{в інтервалі } T = 677-822\text{К}), \quad (1.23)$$

$$\lg p(\text{мм.рт.ст.}) = 8.26 - 7165 / T \quad (\text{в інтервалі } T = 890-1250\text{К}), \quad (1.24)$$

для твердого та рідкого станів, відповідно.

1.4 Складні халькогеніди типу шпінелей (ZnIn_2S_4 , MnIn_2S_4 , EuIn_2S_4 , EuIn_2Se_4 , Yb_3S_4 (YbYb_2S_4), YbIn_2S_4 , YbIn_2Se_4)

Сполуки типового складу $\text{MM}'_2\text{X}_4$ (M - йон металу з зарядом +2, наприклад, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{2+} ; M' - йон металу з зарядом +3, наприклад, Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} ; X - O, S, Se) зі структурою шпінелі є вельми зручний модельний об'єкт неорганічної та фізичної хімії твердотільних речовин.

Серед шпінелей зустрічаються бінарні, потрійні і багатокомпонентні сполуки, що дозволяє легко узагальнювати результати досліджень і надійно прогнозувати будову і фізико-хімічні властивості нових багатокомпонентних фаз.

ZnIn_2S_4 кристалізується в гексагональній структурі; параметри решітки: $a = 3.85$ нм, $c = 1.234$ нм. MnIn_2S_4 володіє кубічною структурою ($a = 1.0726$ нм). Сполука EuIn_2S_4 кристалізується в ромбічній сингонії типу EuGa_2S_4 (просторова

група F ddd) з параметрами решітки: $a = 2.079$ (1) нм, $b = 2.104$ (1) нм, $c = 1.3018$ (4) нм. EuIn_2Se_4 володіє аналогічною структурою, але з параметрами решітки: $a = 1.110$ нм, $b = 0.670$ нм, $c = 1.088$ нм [45]. Сполука Yb (II, III), яким є Yb_3S_4 , кристалізується в ромбічній сингонії ($a = 12.77(1)$, $b = 3.816(1)$, $c = 12.92$ (1) Å). Сульфоспінель складу YbIn_2S_4 володіє ромбоедричною структурою ($a = 2.077$ (1) нм, $c = 0.3857$ (3) нм). У той же час, для YbIn_2Se_4 характерна орторомбічна сингонія.

1.5 Халькогеніди і оксиди металів як плівкоутворюючі матеріали. Загальна характеристика тонкоплівкових покриттів.

У літературному джерелі [44] серед інших описані матеріали для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра, їх переваги і недоліки. Дана коротка характеристика тонкоплівкових покриттів із зазначених матеріалів. Докладний аналіз плівкоутворюючих матеріалів, їх властивостей і областей застосування проведено в книзі [46]. Окремий розділ присвячений халькогенідам металів (Цинку, Кадмію, Плюмбуму, Стибію) і елементним напівпровідникам - Силіцію і Германію. Слід зазначити огляд плівкоутворюючих матеріалів для ІЧ діапазону спектра [47], в якому представлені також дані про фізичні властивості отриманих з них оптичних покриттів; особливий інтерес представляють результати вимірювання дисперсії оптичних констант плівок халькогенідів металів (ZnS , ZnSe , PbTe , GeTe , As_2S_3 , As_2Se_3 і ін.). Огляди широкого кола оптичних матеріалів представлені в роботах [48], в яких особливий акцент зроблено на технологічних і прикладних аспектах їх застосування. Окрема глава в книзі [49] присвячена розгляду оптичних матеріалів і їх класів, а також областей практичного застосування.

1.5.1 Оксиди і халькогеніди Германію та Стануму як плівкоутворюючі матеріали

Тонкоплівкові покриття Германію, як правило, отримують термічним випаровуванням матеріалів у вакуумі. Отримані покриття, як правило, аморфні [5]. Плівки з елементного Германію інтенсивно вивчалися в другій половині (точніше в 60-80^x роках ХХ століття). Автори [4] встановили, що плівки Германію завжди виходять в аморфному стані, але в процесі термообробки відбувається різка зміна їх оптичних властивостей. Зокрема, ширина забороненої зони зменшується від 1.05 до 0.65 eV, імовірно, через кристалізацію плівок. Аналогічні зміни властивостей плівок Германію, але пов'язані з щільністю і показником заломлення (відповідно, збільшення і зменшення значень) відзначені авторами книги [50]. Оскільки щільність плівки зростає до значень, близьких до таких для масивного зразка Германію, передбачається протікання процесів часткової кристалізації плівок.

Останнім часом проводяться інтенсивні дослідження тонкоплівкових покриттів на основі систем Ge - ZnO. В роботі [51] наведені дані про отримання методом радіочастотного напилення з окремих джерел нанокompозитних плівок, в яких наночастинки Ge впроваджені в матрицю ZnO. Вивчення оптичних властивостей вказує на перехід від непрямозонних до прямозонних механізмів при зменшенні розмірів частинок германію, а також на "блакитне" зрушення ширини забороненої зони завдяки квантово-розмірного ефекту. Показано, що розміри наночастинок Германію зменшуються зі збільшенням температури термообробки, що представляється досить несподіваним. Аналогічний висновок зроблено авторами [52], які, крім цього, виявили появу фази GeO₂ після термообробки при 600°C. Більш детально вплив складу нанокompозиту GeO₂ - ZnO в тонкоплівковому покритті, отриманому радіочастотним магнетронним напиленням, на його електричні і оптичні властивості вивчено авторами [53]. Встановлена тенденція до зменшення вмісту Германію в покритті щодо вихідної мішені, а також переходу останнього

в рентгеноаморфний стан при досить високому його вмісті (7-8%). Найбільш низький електричний опір покриття досягається при вмісті Германію близько 3%, що обумовлено досить складним співвідношенням між різними факторами. В роботі [54] вивчено вплив природи домішок (C, Si, Ge, Sn і Pb) на склад і структуру покриттів, отриманих термічним випаровуванням композитів в вакуумі. Встановлено, що при використанні C, Si і Ge утворюються нано / мікроструктури на основі ZnO, в той час як в разі композитів ZnO- (Sn, Pb) продуктами реакції є Zn_2SnO_4 і Pb_2O_3 , відповідно. Обговорюється вплив складу і структури на оптичні і магнітні властивості продуктів реакції і сам її механізм. В кінці 80^x років XX століття був розроблений і почав широко застосовуватися новий плівкоутворювальний матеріал на основі системи Ge - ZnS [55]. Германій вводився в кількості від 0.10 до 0.45 масових часток; при цьому значення показника заломлення шару зростала від 2.3 до 3.2 при одночасному збільшенні механічної, променевої і термічної міцності. Автори не встановили реальний механізм випаровування і конденсації матеріалу. Проведено дослідження хімічного складу даного матеріалу [56], отриманого в режимі СВС. У зразку встановлено наявність ZnS і Ge і в помітних кількостях елементних Цинку і Стибію, а також GeO_2 . Подальші дослідження системи Ge - ZnS [57], отриманої прямим твердофазним синтезом з Ge і ZnS, дозволив припустити CVD ("Chemical Vapor Deposition") - механізм випаровування і конденсації при отриманні тонкоплівкових покриттів з цього матеріалу. Встановлено факт наноструктурування компонентів в покритті при помірних (100-150 ° C) температурах підкладки. Цим, в першу чергу, автори пояснюють спільне випаровування компонентів і помітну зміну оптичних і експлуатаційних властивостей покриттів в порівнянні з такими для вихідних компонентів.

Авторами роботи [58] досліджено вплив домішки Ві на структуру і оптичні властивості покриттів з сульфїду Германію (II). Показано, що властивості конденсатів описуються в рамках уявлень твердого розчину системи GeS - Bi_2S_3 . Аналогічне дослідження проведено і в разі тонких плівок

GeSe [59], яке показало істотну зміну механізму провідності аморфних конденсатів і інверсію його типу під впливом добавок Вісмуту.

Запропоновано використання SnS як матеріалу для отримання поглинаючого покриття в фотоелектричному перетворювачі сонячної енергії з нанесенням його методом термічного випаровування у вакуумі [60]. Встановлено, що з підвищенням товщини покриття спостерігається зменшення його ширини забороненої зони від 1.7 до 1.55 eV.

1.5.2 Халькогеніди Цинку, Індію та Стибію як плівкоутворюючі матеріали

В роботі [61] представлена оглядова інформація про оптичні і механічні властивості ZnS, отриманого різними способами, а також вплив домішок і можливе модифікування одержуваного матеріалу. Саме природі оптичних втрат і їх мінімізації в полікристалічному ZnS, отриманому CVD-методом, присвячена робота [62]. Автори звертають основну увагу на такий фактор оптичних втрат, як розсіювання на неоднорідностях (включаючи порожнечі), і пропонують для їх зменшення спосіб високотемпературного газостатичного пресування. Незважаючи на те, що сульфід Цинку є одним з найбільш поширених матеріалів для отримання тонкоплівкових оптичних покриттів ІЧ діапазону спектра, публікації, що стосуються його отримання і дослідження структури та оптичних властивостей, в літературі за останній час досить обмежені. В основному вони стосуються отриманням плівок альтернативними термічному випаровуванню способами. Так, в одній з робіт [63] запропонований CVD-спосіб отримання тонких (від декількох нм до 500 нм) плівок з використанням в якості реагентів $ZnCl_2$, нітрилтриацетатної кислоти і тіоацетаміду. Хоча автор стверджує про відсутність оксидних домішок в покритті, наведені ним ІЧ спектри пропускання говорять про зворотне. Показана нанокристалічна природа отриманого покриття, причому, розміри нанокристалів, визначені різними методами, близькі між собою і лежать в

межах 4-5 нм. Плівки ZnS, доповані Mn, синтезовані методом хімічного осадження з розчину, мають нанокристалічну структуру і проявляють квантово-розмірний ефект [64]. Вивченню структури плівок ZnS, одержаних електроосадженням на провідну підкладку з оксидів Стануму і Індію, присвячена робота [65]. Селенід Цинку, на відміну від сульфїду, значно рідше застосовується в тонкоплівкових покриттях. Це пов'язано, у першу чергу, з незначною механічною міцністю ("м'якістю") самого матеріалу і одержуваних з нього тонких плівок, а також помітною токсичністю (Селен). Проте, час від часу з'являються повідомлення про отримання плівок ZnSe. Так, автори [66] повідомляють про отримання тонких плівок ZnSe на скляних підкладках термічним випаровуванням у вакуумі. Встановлено високу стехіометрію покриття, а також показано, що зі збільшенням товщини покриття і температури підкладки розмір кристалїтів зростає від 20 до 55-56 нм; одночасно з цим зменшується ширина забороненої зони матеріалу в покритті при збереженні його кубїчної структури. В роботі [67] представлені дані про структуру та оптичні властивості тонких плівок ZnSe, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі. Встановлено прямозонний характер електронних переходів з шириною забороненої зони $2.60 \div 2.72$ еВ. Плівки мають кубїчну структуру зі складом, близьким до стехіометрії. Плівки твердого розчину ZnS-ZnSe отримані методом електронно-променевого випаровування (ЕПВ) в вакуумі [68]. Встановлено факт зміни ширини забороненої зони з варіюванням складу покриття. Ширина забороненої зони ZnS оцінена 3.75 еВ, що помітно вище в порівнянні з такою ж для масивного зразка (див. Розділ 1.3). Що стосується складних систем халькогенїдів Цинку, слід згадати роботу [69], в якій досліджено процес отримання плівок складу ZnO - ZnS окисленням покриттів ZnS в повітряному середовищі і в парах води. Встановлено, що при заміщенні ZnS на ZnO структура плівок змінюється від сфалериту до вюртциту. Плівки виявляють інтенсивну люмінесценцію в зеленій області (2.4 еВ). Покриття з ZnTe на різних підкладках не настільки поширені, як з ZnS. Автори

[70] досліджували вплив товщини покриття ZnTe, отриманого способом ЕПВ, на його оптичні властивості в спектральному діапазоні 450-2500 нм.

Плівки з MnS в даний час ще не набули широкого поширення в силу різних причин, в тому числі через не стехіометрії як самого матеріалу, так і плівок, одержуваних його термічним випаровуванням у вакуумі. В роботі [71] тонкоплівкові покриття MnS отримані методом хімічного осадження з розчинів. Встановлено значення ширини забороненої зони плівок, яке перевищує таке для крупнокристалічного зразка (3.88 і 3.1 еВ, відповідно).

Вивченню кристалічної структури і оптичних властивостей тонких плівок β -In₂S₃ присвячена робота [72]. Встановлено, що з підвищенням товщини плівок і температури термообробки ступінь їх кристалічності підвищується; показано, що ширина забороненої зони зростає від 2.60 до 2.70-2.75 еВ при термообробці в інтервалі температур 423-473К. Для отримання покриттів з In₂S₃ застосовують різні методи: спільне термічне випаровування елементних Індію і Сульфуру з різних джерел [73], піроліз шляхом пульверизації на гарячі підкладки [74], осадження в "хімічній ванні" [75] та ін. Цими авторами встановлений складний, двозонний характер енергетичної структури плівок In₂S₃, обумовлений наявністю як прямих, так і непрямих електронних переходів. В роботі [76] застосований комбінований спосіб отримання тонких плівок In₂S₃, що поєднує в собі хімічне осадження з розчинів і електровідновлення компонентів в розчині. Повідомляється про виникнення в плівці In₂S₃ додаткової фази оксиду Індію. Запропоновано добування плівок In₂S₃, одержаних хімічним співосадженням в розчині, за допомогою хлорид-іонів, що дозволяє підвищити кристалічність покриттів та їх фоточутливість [77].

Автори роботи [78] наводять дані про можливість застосування складного сульфїду Індію і Аргентуму для отримання покриття способом термічного випаровування матеріалу в вакуумі. Показано, що, на відміну від In₂S₃, матеріал є прямозонним, причому, наступною термообробкою покриття можна управляти як шириною забороненої зони, так і ступенем його кристалічності.

В роботі [79] повідомляється про можливість отримання способом термічного випаровування у вакуумі тонких полікристалічних плівок $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ на нагрітих підкладках. Встановлено оптичні константи покриття, в тому числі значення показника заломлення (3.26) і показаний прямозонний характер електронних переходів в матеріалі покриття. Раманівське розсіювання в аморфних плівках складу $\text{In}_{0.45}\text{Se}_{0.55}$ досліджено в роботі [80], за допомогою якого встановлено дворівневий характер порушення структури при 2.4 і 2.7 еВ. Одним з небагатьох прикладів застосування лазерної абляції як методу нанесення тонких плівок зі складного халькогеніду складу CuInSe_2 є робота [81]. Покриття виявляють деяке відхилення від стехіометрії в сторону Індію, що обумовлює в ньому *n*-тип провідності. В роботі [82] показана можливість отримання покриття з змішаного халькогеніду Індію складу $\text{In}_2\text{Se}_{2.5}\text{Te}_{0.5}$ шляхом термічного випаровування Індію і сплаву Se-Te в вакуумі з окремих джерел. Покриття має ширину забороненої зони 1.45 еВ, що менше в порівнянні з такою для $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ (1.8 еВ) [83]. Хоча тонкоплівкові покриття з Sb_2S_3 досить добре досліджені [84], їх вивчення триває досить інтенсивно. Так, в роботі [85] показано, що при конденсації пари Sb_2S_3 навіть на нагрітій підкладці утворюються аморфні покриття. Їх часткова або повна кристалізація здійснюється нагріванням електронним променем або додатковою термообробкою при підвищених температурах; при цьому спостерігається вигин кристалічної решітки. Докладне дослідження впливу кристалізації аморфних плівок Sb_2S_3 , одержаних радіочастотним розпиленням матеріалу, на їх оптичні властивості проведено в роботі [86]. Авторами показано, що шляхом термообробки аморфних плівок Sb_2S_3 в парах сірки виходять грубозернисті полікристалічні покриття. Встановлено, що обидва типи матеріалів в покритті виявляють прямі переходи з шириною забороненої зони 2.24 і 1.73 еВ, відповідно. Автори [87] здійснювали отримання тонких аморфних плівок системи Sb-Ge-S на різних підкладках шляхом CVD - процесу з газової фази. Показано, що зміною температури конденсації можливо отримання покриттів

заданого складу, які перспективні для виготовлення світлодіодів та інших оптичних пристроїв.

В роботі [88] термічним випаровуванням у вакуумі отримані тонкоплівкові покриття складного сульфїду CuSbS_2 на нагріту підкладку. Ширина забороненої зони покриття зменшується від 1.89 до 0.91 еВ при підвищенні температури підкладки. Матеріал перспективний для застосування в якості поглинаючого покриття в фотоперетворювачах сонячної енергії.

1.5.3 Халькошпінелі як плівкоутворювальні матеріали

В роботі [89] проведено дослідження методом високотемпературної мас-спектрометрії процесу термічного і лазерного випаровування цинк-галієвої сульфшпінелі, причому, початок сублімації спостерігалосся при 1030К. Запропоновано хїмізм процесу і встановлено значення теплоти сублімації.

Автори [90] наводять результати синтезу методом електроосадження плївок кадмїй-їндієвої сульфшпінелі, CdIn_2S_4 складу, близького до стехіометричного. Встановлено прямозонний характер оптичного поглинання з шириною забороненої зони 2.16 еВ. Огляд як літературних даних, так і власних експериментальних результатів вивчення властивостей оптичних покриттів представлений в роботі [91].

2 Методи експериментального дослідження

2.1 Синтез композитів. Ідентифікація методом РФА

В якості вихідного матеріалу всіх композитів використовували Германій напівпровідникової чистоти марки GE (виробництво титаномагнієвого комбінату, Запоріжжя), GeO рентгеноаморфний - кваліфікації *х.ч.* (виробництва ВО "Хімреактив"), GeO₂ кваліфікації *ос.ч.*, виготовлений за ТУ 01413-95-78, SnO₂ виробництва Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України (м.Одеса), за змістом хромофорних домішок (Fe, Cu, Cr і ін.) відповідає кваліфікації *ос.ч.*

В якості вихідної речовини також використовували сульфід Стибію, Sb₂S₃ виробництва СНПП "Нові матеріали і технології", м. Одеса (ТУ В3-613-81). Сполуки синтезовано сплавленням компонентів (Sb і S), взятих в стехіометричному співвідношенні, в евакуйованій і запаяній ампулі з кварцового скла, шляхом нагрівання її протягом декількох годин до 650-700°C; при вказаній температурі зразок витримували 10-12 годин, після чого охолоджували до кімнатної температури в ступінчастому режимі. За **в**містом хромофорних домішок (Cu, Fe, Cr і ін.) - на рівні 10^{-3%} - матеріал відповідає кваліфікації *ос.ч.*[92].

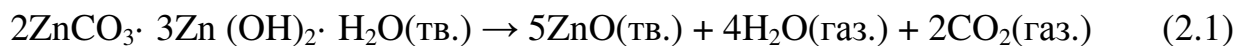
Як сульфід Цинку, ZnS в основному використовували матеріал, отриманий методом СВС в СНПП "Нові матеріали і технології", м. Одеса (ТУ В3-639-88).

Домішковими фазами в зазначеній речовині є інші поліморфні модифікації, що не відповідають відомим в літературі формам (ZnS-2Н, ZnS-3С, ZnS-8Н, ZnS-10Н, ZnS-9R, ZnS-12R і ін.). Науковий інтерес представляє утворення при певних режимах синтезу значної кількості поліморфної модифікації ZnS-4Н структурного типу SiC-4Н з параметрами: $a = 0.3820$ (1) нм, $c = 1.2500$ (3) нм. Ця фаза в продукті синтезу присутня спільно з вюртцитною модифікацією ZnS-2Н і в чистому вигляді не існує.

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) механічно відібраних проб зразка показав, що тільки центральна зона є майже однофазною зі структурою сфалериту, в той час як інші зони поліфазні. Стабілізуючим фактором вюртцитної модифікації сульфїду Цинку, можливо, виступають спільно домішки ZnO (вюртцитної модифікації) і ZnS₂.

Проведено також дослідження сульфїду Цинку виробництва КНР (зразок надано СНПП "Нові матеріали і технології"). За зовнішнім виглядом матеріал являє собою напівпрозорі шматочки різноманітного забарвлення - від майже білої (бежевої) до бурої. Рентгенівським фазовим аналізом встановлено, що матеріал в основному містить фазу сфалериту і в якості домішки - фазу вюртциту. Окрему фазу ZnO методом РФА виявити не вдалося, можливо, через її незначний вміст [93].

Оксид Цинку, ZnO отриманий прожарюванням на повітрі гідроксокарбонату Цинку складу 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O кваліфікації *ос.ч* при 1250°C:

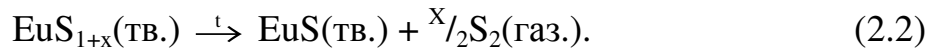


з подальшим охолодженням продукту в ексикаторі над CaCl₂.

В якості вихідної речовини селенїду Цинку, ZnSe використовувався синтезований гідразинним методом продукт Дослідного виробництва Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України (м.Київ), який за загальним змістом хромофорних домішок (<10⁻³% мас.) відповідає кваліфікації *ос.ч*.

Селенїди Індію, In₂Se₃ і Стибію, Sb₂Se₃ синтезовані з елементних речовин високого ступеня чистоти: Індію марки In-50, Стибію марки СУ-0000, Селену кваліфікації *ос.ч* в евакуйованих ампулах з кварцового скла шляхом нагрівання в спеціально підібраному режимі. Синтезовані зразки мають чорне забарвленням.

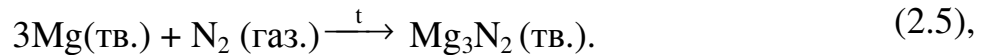
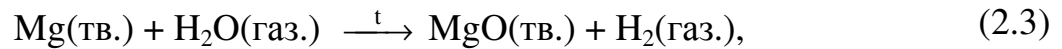
Халькогеніди Європію (II), EuS і EuSe синтезовані прямим синтезом з елементних речовин в ампулах з кварцового скла. Сульфід Європію (II) перед використанням прожарювали в інертному середовищі для видалення надлишку Сульфуру.



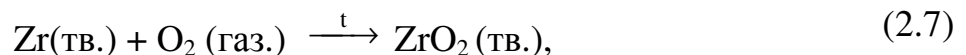
Зразки халькогенідів Eu (II) володіли таким забарвленням: EuS - чорним з буро-фіолетовим відтінком, EuSe - бордово-чорним. Халькошпінелі складу ZnIn_2S_4 , MnIn_2S_4 , EuIn_2S_4 , EuIn_2Se_4 , Yb_3S_4 (YbYb_2S_4), YbIn_2S_4 , YbIn_2Se_4 отримані з елементних речовин (металів і халькогенів) в двозонних реакторах з кварцового скла шляхом нагрівання в спеціально підібраному термічному режимі. Синтезовані зразки володіли характерним забарвленням: ZnIn_2S_4 - яскраво-жовтим, MnIn_2S_4 - темно-коричневим, EuIn_2S_4 - жовтим з сіруватим відтінком, EuIn_2Se_4 - темно-помаранчевим, Yb_3S_4 - темно-жовтим, YbIn_2S_4 - коричневим з сіруватим відтінком, YbIn_2Se_4 - темно-сірим.

Зразки систем Германію - халькогенід (оксид) металу, тобто власне CVD - композити отримували шляхом ретельного розтирання вихідних компонентів композиту в агатовій ступці, змішування, пресування в таблетку і подальшого прожарювання в реакторі з кварцового скла, вміщеному в горизонтальну трубчасту піч RHTC 80-450 виробництва Nabertherm (Німеччина) протягом 2-4 год. в середовищі інертного газу (Ar). Останній додатково очищали від слідів O_2 і H_2O за допомогою системи фірми Valco Instruments Co (США). Справа в тому, що технічний аргон містить досить великі домішки інших газів (O_2 , N_2) і парів H_2O , які можуть в тій чи іншій мірі взаємодіяти з досліджуваним матеріалом [94]. Вищезазначена система додаткового очищення складається з 2-х картриджів, один з яких містить подрібнений Магній, а інший - тонкодисперсний Цирконій. Обидва картриджі поміщені в мікропечі, які нагрівають їх до необхідної температури, контрольованої термопарою.

Спочатку аргон проходить через картридж з магнієм, в якому відбувається розкладання води і зв'язування Оксигену та Нітрогену:



Гідроген, а також залишки Оксигену та Нітрогену зв'язуються в другому картриджі Цирконієм:



Рівень домішок в Аргоні після проходження системи очищення знижується приблизно в 100 разів, тобто технічний аргон набуває чистоту, властиву кращим маркам значно більш дорогого інертного газу (Гелію).

На рис. 2.1 представлена схема установки для синтезу і термообробки зразків в контрольованій (інертній, повітряній) атмосфері або вакуумі до температури 1350°C, яка розроблена і виготовлена в відділі хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН України.

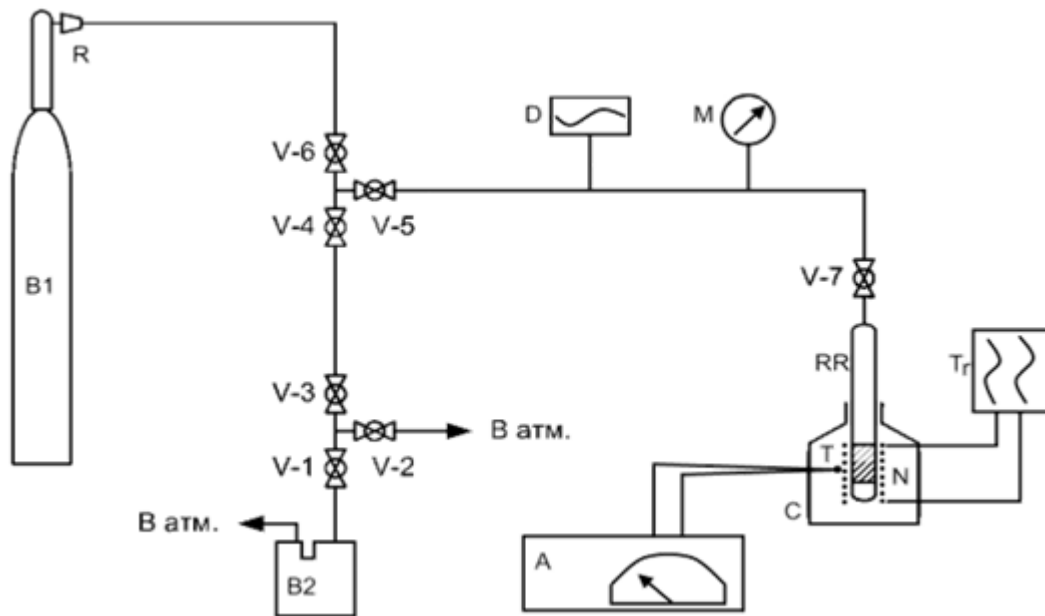


Рисунок 2.1 — Установа для термообробки зразків

A — контролер температури печі, B1 — балон з інертним газом (аргон), B2 — вакуумний насос, C — високотемпературна трубчаста (горизонтальна) піч, D — демпферна газова ємність, M — манометр-вакууметр, N — нагрівач, R — газовий редуктор, RR — робочий реактор зі зразком, T — платина - платінародієвая термопара (Pt-PtRh (10%)), Tr — силовий трансформатор, V-1 ÷ V-7 — крани газОВО-вакуумної системи CVD-композитів

Зразки CVD - композитів володіли характерною для подрібненого Ge темно-сірим забарвленням з відтінками, властивої другому компоненту (оксиду або халькогеніду металу).

Дифракційні спектри полікристалічних зразків отримували на автоматизованій установці ДРОН-3УМ в мідному (CuK α) фільтрованому випромінюванні (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мкА, входні щілини 2 і 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм). Дифрактограми зразків, що обертаються в площині вертикально закріпленої кювети, записували в дискретному режимі, причому крок сканування становив 0.02-0.05°. Час експозиції в кожній точці, в залежності від хімічного складу речовини і подальших цілей, становив від 2 до 20 с. Кутовий інтервал (2θ) записи спектрів становив 10-140°. Первинну обробку дифракційних спектрів виконували методом повнопрофільного аналізу

з подальшою інтерполяцією експериментальних дифракційних максимумів математичними кривими (апроксимація Лоренца). Подальша обробка функцій з уточненими методом найменших квадратів параметрами давала можливість визначити положення центрів ваги піків і їх інтегральних інтенсивностей з помилками $\pm (0.001-0.005^\circ)$ і $\pm (5 \div 15\%)$, відповідно.

У програмі якісного фазового аналізу передбачена можливість автоматичного виявлення фазових складових по реперним відображенням графічного зіставлення експериментального (обробленого) спектра досліджуваного зразка з дифракційним спектром еталону, аналітичного зіставлення міжплощинних відстаней зразка і еталона з уточненням у подальшому періодів кристалічної решітки фазових складових з помилкою не більше 0.03 %.

2.2 Спектроскопічні методи

2.2.1 Електронна спектроскопія дифузного відбиття

Запис спектрів дифузного відбиття (ДВ) в координатах $F(R_\infty) = f(\lambda)$, де $F(R_\infty)$ - функція Кубелки-Мунка [95], що описується рівнянням:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (2.9)$$

де R_∞ - відносне відбиття зразка достатньо великої товщини, k - коефіцієнт поглинання, s - коефіцієнт розсіювання, проводили на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin- Elmer) зі спеціальною приставкою в кюветах з товщиною шару досліджуваного порошкоподібного матеріалу 3 мм щодо зразка порівняння (MgO) в інтервалі довжин хвиль 200-2500 нм. Всі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів ДВ. Точність калібрування осі довжин хвиль становила ± 0.2 нм для УФ і видимого

діапазону, ± 0.8 нм для ближнього ІЧ діапазону; відтворюваність вимірювань значень довжин хвиль: ± 0.05 нм для УФ і видимого діапазонів, ± 0.2 нм для ближнього ІЧ діапазону. Похибки вимірювання за шкалою поглинання (функції Кубелки-Мунка, $F(R_\infty)$) включають: похибки, пов'язані з розсіяним світлом (0.0001% для УФ діапазону і 0.002% при 1690 нм).

2.2.2 ІЧ спектроскопія пропускання

ІЧ спектри досліджуваних зразків, запресованих в матрицю CsI високої чистоти (кваліфікації *ос.ч.*), попередньо прогрітого (для видалення вологи) при 180°C , в масовому співвідношенні 1:20, знімали в режимі пропускання на Фур'є-спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer в діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) $4000\text{-}200\text{ см}^{-1}$ щодо повітря.

2.3 Термічне випаровування в вакуумі і визначення параметрів тонкоплівкових покриттів

Тонкоплівкові покриття CVD-композитів наносили на холодні і на нагріті аж до 200°C , стандартні ($\text{Ø}30\text{мм}$) підкладки з оптичного скла К8, кварцу або германію, в залежності від робочого спектрального діапазону досліджуваних матеріалів. Досліджувані зразки випарювали в глибокому вакуумі способом резистивного нагрівання (струм нагріву $80\text{-}120\text{ А}$) спечених таблеток композитів, поміщених в молібденові випарники, у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі в камері $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Середня швидкість нанесення покриттів становила $5\text{-}100\text{ нм / хв.}$; середня оптична товщина покриттів, nd , де n - показник заломлення, d - фізична товщина, становила $0.2\text{-}2.0\text{ мкм}$.

Покриття готують наступним чином. У ванночку випарника з молібденової фольги закладають таблетку, яка містить попередньо глибоко очищений сульфід Цинку. Оптичну деталь з знежиреними поверхнями встановлюють в

гніздо підкладкоутримувача, а контрольну пластину з знежиреними поверхнями встановлюють в гніздо фотометричного пристрою для контролю товщини шарів. Закривають вакуумну камеру і починають відкачування з неї повітря. Коли в камері досягнуто вакуум $1 \cdot 10^{-3}$ Па, вмикають обігрів підкладок (ТЕН або інфрачервоні лампи); камера розігрівається до необхідної температури і зберігається при цій температурі протягом 1 години (температура в камері контролюється за допомогою терморпари, яка розміщена поблизу поверхні оптичної деталі, на яку будуть нанесені покриття). Вмикають живлення на випарнику і розігрівають матеріал до умовної температури випаровування; витримують під захисним екраном, поки не стабілізується тиск у вакуумній камері, після чого відводять захисний екран від випарника. За допомогою фотометричного пристрою контролюють товщину шару, який утворюється на контрольній пластині; коли показання фотометричного пристрою свідчать, що досягнуто потрібну товщину шару, вмикають живлення на випарнику і переводять захисний екран у положення над випарником.

Оптичні властивості визначали наступним чином. Коефіцієнт розсіювання вимірюють для покриття, нанесеного на підкладку з кварцу, яку було піддано глибокому шліфуванню і поліруванню. Вимірювання коефіцієнта розсіювання проводили на лазерному стенді із застосуванням He-Ne лазера ($\lambda = 682$ нм) шляхом визначення відносного дифузного віддзеркалення від підкладки в сфері, покритої MgO за допомогою фотометричного пристрою; в його склад входять He-Ne лазер, фотометрична куля, еталонна пластинка з відомим коефіцієнтом розсіювання, фотоприймач і реєструвальна апаратура. Еталонна пластинка розміщується в фотометричній кулі так, щоб на нього падало випромінювання лазера. Приймач розташований на поверхні фотометричної кулі під кутом 90° до еталонної пластинки. Фіксують сигнал від еталонної пластинки, потім замість неї ставлять досліджуваний зразок. За співвідношенням показань приймача розраховують коефіцієнт розсіювання зразка.

Для визначення показника заломлення покриття (n) з CVD- композиту наносили на клиноподібну (кут клина $\approx 12^\circ$) пластину з германію з відомим показником заломлення (див. Розділ 1.1). Визначення n покриття проводили на мікроспектрофотометрі МФСУ шляхом вимірювання коефіцієнта дзеркального відбиття (R) від вищевказаної клиноподібної пластини, з подальшою обробкою на комп'ютері з використанням програми OptiLayer.

Визначення області прозорості в ІЧ діапазоні спектра проводили для покриттів, нанесених на плоскопаралельні пластини з германію, на установці Vertex-70 (фірма Bruker, США).

Експлуатаційні властивості покриттів, а саме: адгезію до підкладки, механічну міцність, термічну і кліматичну стійкість - визначали за стандартними методиками. Адгезію до підкладки встановлювали якісним шляхом, оцінюючи візуально стан покриття після його нанесення і подальшого протирання серветкою зі спиртом.

Механічну міцність покриттів, згідно ОСТ-1901-85, визначали за стиранням покриття загорнутим батистовою тканиною гумовим наконечником на приладі СМ-55 за кількістю оборотів до часткового руйнування покриття (до появи кільцеподібної подряпини): 0 група - покриття допускає чистку батистовою серветкою із застосуванням спирту або спиртово-ефірної суміші і витримує не менше 3000 оборотів; I група - покриття допускає чистку батистовою серветкою із застосуванням спирту або спиртово-ефірної суміші і витримує не менше 2000 оборотів. Робоча частина наконечника повинна бути закруглена по сфері радіусом 3 мм. Режим випробування наступний: навантаження на стираючий наконечник - 200 г; частота обертання деталі з покриттям - 500 об / хв .; відстань від осі обертання деталі до осі наконечника - 5 мм. Після випробувань на стирання поверхні деталі з покриттям проглядаються в відбитому світлі на тлі чорного екрану при висвітленні електролампю еквівалентної потужності 60-100 Вт. Деталь вважають

придатною, якщо немає наскрізної кільцевої (суцільної або переривчастої) подряпини.

3. Прогнозування процесів, що відбуваються в композитах Германій-халькогенід (оксид) металу [96, 97]

У більшості досліджених нами систем твердофазні реакції термодинамічно неможливі через великі позитивні значення ентальпій реакцій. Очевидним винятком є системи Германію - халькогеніди Стибію в зв'язку з тим, що енергетична міцність зв'язків Германію - халькоген і Стибій - халькоген порівнянні за величиною. У всіх інших випадках, швидше за все, твердофазна взаємодія полягає в утворенні досить обмежених за складом твердих розчинів продуктів реакції в вихідних компонентах як основі. В цьому випадку рушійною силою взаємодії може служити ентропійна складова зазначених твердих розчинів. Не виключено утворення твердих розчинів також між вихідними компонентами, особливо, що володіють схожими структурами і параметрами решітки. Прикладом може служити система Германій - селенід Цинку (див. Розд. 1.1 та 1.5.2).

3.1 Термодинамічна оцінка реакцій випаровування композитів

Огляд властивостей і оптичних діапазонів ПУМ наведені, зокрема, в роботах [3, 84, 98-100].

У якості ПОМ найчастіше застосовують елементні речовини (Ge, Si, метали), фториди, оксиди, халькогеніди та деякі інші сполуки металів. Останнім часом все ширше стає застосування складних з'єднань і композитних ПУМ для отримання тонкоплівкових покриттів з потрібними оптичними параметрами і механічною міцністю [91, 101].

При отриманні покриттів методом термічного випаровування ПУМ в вакуумі з різними способами нагріву (резистивний, електронно-променевий, лазерний) важливого значення набувають їх термічні параметри, такі, як температура плавлення, кипіння (сублімації), а також термодинамічні

характеристики (ентальпія утворення, ентропія, теплоємність і т.д.). Важливим технологічним параметром процесу є т.зв. умовна температура ($T_{ум.}$) - значення температури, при якій пружність парів ПОМ досягає 0.01 мм.рт.ст., або 1.33 Па, тобто $\sim 10^{-5}$ атм.[84].

При таких умовах починається з помітною швидкістю випаровування ПУМ в вакуумі з наступною конденсацією на підкладці, яка нагріта до значно більш низької температури (як правило, 100-200°C). Термічні характеристики деяких з ПУМ, використовуваних в цій роботі, наведені в табл.3.1.

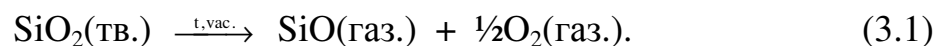
Розрізняють два основних способи термічного випаровування для отримання тонкошарових покриттів: PVD ("Physical Vapor Deposition") - і CVD ("Chemical Vapor Deposition") - процеси. При першому, як правило, на підкладці конденсується речовина того ж складу, що і у плівкоутворювального матеріалу. Такими є практично всі фторидні (MgF_2 , LiF, ScF_3 , LaF_3 і ін.), деякі оксидні (Li_2O , MgO, PbO, B_2O_3) і халькогенідні (PbS, ZnS, PbSe, PbTe, GeS) ПУМ.

Таблиця 3.1 - Термічні характеристики германію та деяких халькогенідів і оксидів металів, що входять до складу CVD - композитів і продуктів їх взаємодії

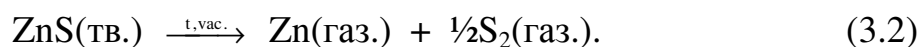
Формула ПУМ	Температура, °C		
	плавлення	кипіння	$T_{ум.}$ ($P_{ПУМ} = 1.33 \text{ Па}$)
Ge	937	2850	1410
ZnO	1 975 (P)	1725 *	1210
ZnS	1850 (P)	1665 *	828
ZnSe	1 575 (P)		788

Zn	419	906	291
GeO	->	700 *	513
GeS	655		380
GeSe	667	1140	381
GeO ₂	1086 (α) / 1116 (β)	-	-
SnO ₂	1630	2500	-
SnO	1040	1425	584
* - сублимація			

Слід зазначити, що деякі з цих матеріалів можуть в процесі випаровування повністю розкладатися, а при конденсації знову "складатися", правда, іноді в іншій модифікації чи іншій мірі дисперсності. Це стосується багатьох оксидів і халькогенідів. Наприклад, діоксид Силіцію при випаровуванні частково розкладається (т.зв. дисоціативне випаровування):



За аналогічною схемою випаровуються діоксиди Германію, Стануму, Цирконію та ін. В той же час, халькогеніди деяких металів (зокрема, Цинку або Кадмію) в газоподібному стані практично не містять молекул сполук, які майже повністю розкладаються, наприклад:

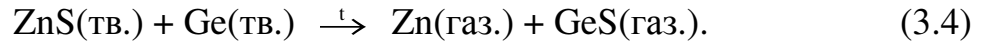


У CVD - процесі випаровуванні матеріали взаємодіють один з одним, і за своїм складом покриття не цілком є подібним (а іноді повністю відрізняється за

складом) вихідного матеріалу. Прикладом такого роду процесу є утворення покриття з ZnS за рахунок реакції в газуватому стані:



Детальний огляд робіт з отримання ZnS методом CVD зроблено автором [36]. Можна також вказати на відомості про властивості полікристалічного ZnS, отриманого способом CVD, наведені в огляді [61]. Є також матеріали (їх запропоновано називати CVD - композитами), механізм випаровування яких, завдяки наявності хімічної взаємодії нагадує CVD - процес; однак, покриття за своїми властивостями більш-менш схоже на вихідний матеріал і таким чином зберігається щось спільне і з PVD - процесом. Одним з перших представників CVD - композитів є система ZnS-Ge, запропонована більш 20 років тому для отримання покриттів зі змінним показником заломлення - від 2.2 (ZnS) до 4.0 (Ge) [55]. Розглянемо докладніше механізм випаровування CVD - композиту даного складу. Проблема полягає в тому, що умовні температури складових цього композиту (828 і 1410°C) дуже різні; це повинно призводити до того, що значення тиску насичених парів компонентів при більш низькій з температур повинні відрізнятися в $\sim 10^5$ разів. Таким чином, вони фактично мали б випаровуватися окремо, а точніше, мав би випаровуватися тільки ZnS, в той час як Ge мав би залишатися незмінним у випарнику. Однак, як показує експеримент, саме спільне випаровування обох компонентів має місце, починаючи з 0 до майже 45% мас. Ge. При такому або більшому вмісті Германію залишок після випаровування містить переважно фазу германію. У той же час, при меншому вмісті Германію залишок складається переважно з фази ZnS. Таким чином, композит поводить себе подібно сполучі певного складу, а саме, ZnS: Ge = 1:1. Саме це стехіометричне співвідношення відповідає змісту 42.6% мас. Ge в системі ZnS-Ge, що є досить близьким до зазначеного вище граничного складу. Звісно ж цілком логічно, що процес випаровування композиту пов'язаний з хімічною взаємодією між компонентами за схемою:



У результаті цієї реакції утворюються дві леткі речовини, причому, тиск пари кожного з них, очевидно, значно вище такого не тільки для Ge, а й ZnS. Зазначена вище реакція, описувана рівнянням (3.5), є ендотермічною ($\Delta H_{298}^{\circ} = +135$ кДж/моль); проте, більш низькою, ніж для розкладання ZnS ($\Delta H_{298}^{\circ} = +205$ кДж/моль); значення ентальпії цієї реакції дозволяє припустити, що CVD - процес повинен відбуватися при температурі нижчій, ніж $T_{\text{ум.}}$ для ZnS. Справа в тому, що в CVD-процесі відбувається суттєве зростання ролі ентропійної складової (TS_T) в умовах високих температур і низького тиску ("вакууму"). Термодинамічні розрахунки процесів випаровування CVD - композитів проводились в квазірівноважному наближенні. Значення термодинамічних функцій розраховували за відомими співвідношеннями і наведеними в [102] даними :

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_0^T \Delta C_p^{\circ} dT, \quad (3.5)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_0^T \frac{\Delta C_p^{\circ}(T)}{T} dT - R \ln \prod_{i=1}^n P_i^{v_i}, \quad (3.6)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T = 0, \quad (3.7),$$

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

Вирішивши систему рівнянь, в результаті знаходили значення $T = T_{\text{ум.}}$ У табл.3.2 наведені значення термодинамічних функцій реакцій в стандартному і

реальному стану, а саме, ΔH_{298}^p і ΔH_T^o , а також табличні (для компонентів CVD - композитів) і розраховані (для самих композитів) значення $T_{ум}$.

Зазначені величини наведені не тільки для розглянутої вище системи Ge-ZnS, а й для аналогічних систем Ge-ZnSe, Ge-ZnO, а також деяких інших систем, які проявляють властивості CVD - композитів (Ge-GeO₂, Ge-SnO₂ [103]). Результати експериментального дослідження зазначених CVD - композитів представлені раніше в наших роботах [103-109]. Справедливості заради слід зазначити, що системи на основі Ge, зокрема, система Ge-ZnO досить докладно досліджена раніше авторами [51, 54, 110]. Однак, спосіб отримання тонкоплівкових покриттів в цих випадках істотно відрізнявся від такого за CVD - механізмом, а саме: кожен шар певної товщини отримували магнетронним розпиленням компонентів з окремих мішеней з подальшою термічною обробкою для дифузійного перемішування шарів.

Таблиця 3.2 - Розрахункові термічні параметри реакцій в твердому (ліва частина) і комбінованому твердому-газоподібному (права частина) станах в деяких CVD-композитах типу Германій-халькогенід (оксид) металу.

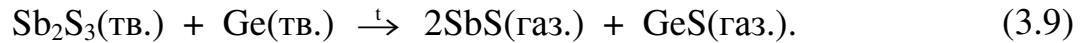
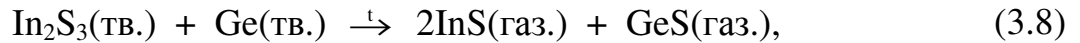
Система	Рівняння	реакції, кДж / моль	Рівняння	реакції, кДж / моль	$T_{ум.}, ^\circ$ С
ZnO	$ZnO(тв.) \rightarrow Zn(тв.) + \frac{1}{2}O_2(газ.)$	+350	$ZnO(тв.) \xrightarrow{t} Zn(газ.) + \frac{1}{2}O_2(газ.)$		ZnO
Ge - ZnO	$ZnO(тв.) + Ge(тв.) \rightarrow Zn(тв.) + GeO(тв.)$	+96	$ZnO(тв.) + Ge(тв.) \xrightarrow{t} Zn(газ.) + GeO(газ.)$	+435	Ge - ZnO
ZnS	$ZnS(тв.) \rightarrow Zn(тв.) + S(тв.)$	+205	$ZnS(тв.) \xrightarrow{t} Zn(газ.) + \frac{1}{2}S_2(газ.)$		ZnS
Ge - ZnS	$ZnS(тв.) + Ge(тв.) \rightarrow Zn(тв.) + GeS(тв.)$	+135	$ZnS(тв.) + Ge(тв.) \xrightarrow{t} Zn(газ.) + GeS(газ.)$	+442	Ge - ZnS
ZnSe	$ZnSe(тв.) \rightarrow Zn(тв.) + Se(тв.)$	+167	$ZnSe(тв.) \xrightarrow{t} Zn(газ.) + \frac{1}{2}Se_2(газ.)$?	ZnSe
Ge - ZnSe	$ZnSe(тв.) + Ge(тв.) \rightarrow Zn(тв.) + GeSe(тв.)$	+84	$ZnSe(тв.) + Ge(тв.) \xrightarrow{t} Zn(газ.) + GeSe(газ.)$	+406	Ge - ZnSe
GeO ₂	$GeO_2(тв.) \rightarrow GeO(тв.) + \frac{1}{2}O_2(газ.)$	+325	$GeO_2(тв.) \xrightarrow{t} GeO(газ.) + \frac{1}{2}O_2(газ.)$?	GeO ₂
Ge - GeO ₂	$GeO_2(тв.) + Ge(тв.) \rightarrow 2GeO(тв.)$	+70	$GeO_2(тв.) + Ge(тв.) \xrightarrow{t} 2GeO(газ.)$	+466	Ge - GeO ₂
SnO ₂	$SnO_2(тв.) \rightarrow SnO(тв.) + \frac{1}{2}O_2(газ.)$	+295	$SnO_2(тв.) \xrightarrow{t} SnO(газ.) + \frac{1}{2}O_2(газ.)$?	SnO ₂
Ge - SnO ₂	$SnO_2(тв.) + Ge(тв.) \rightarrow SnO(тв.) + GeO(тв.)$	+40	$SnO_2(тв.) + Ge(тв.) \xrightarrow{t} SnO(газ.) + GeO(газ.)$	+556	SnO ₂ - Ge

З даних табл.3.2 звертає на себе увагу наявність кореляції між значеннями ΔH_{298}° та ΔG° , з одного боку, і $T_{ум.}$ – з іншого. Так, значення $T_{ум.}$ для CVD – композитів на основі Германія і поєднання Цинку значно нижче таких для окремих поєднання Цинку (не кажучи вже про Ge). Особливо помітно різницю для ZnO та системи Ge-ZnO (більше 600 °C); воно корелює з відповідними термодинамічними значеннями реакцій (+350 і +96 кДж/моль). Цей факт є важливим, оскільки відкриває широкі можливості та доступні шляхи для отримання покриттів на основі ZnO. Варто зауважити, що отримати покриття з чистого ZnO герметичним випаровуванням у вакуумі практично неможливо, а єдиним доступним шляхом є магнетронне розпилення, яке значно поступає першому за ефективністю.

Варто окремо виділити згадані вище CVD - композити типу Ge - MO₂ (M - Ge, Sn). Справа в тому, що аналогічно ZnO, з вказаних оксидів практично неможливо отримати покриття стехіометричного складу шляхом термічного випаровування через розкладання у вакуумі та незначної летючості. Не занадто високі значення $T_{ум.}$ CVD - композитів на їх основі (табл.3.2) дозволяє сподіватись на можливість отримання покриттів і в цьому випадку; особливо цікавою представляється система Ge-SnO₂ завдяки можливому застосуванню SnO₂ для отримання електропровідних покриттів, що не містять Індію.

Отже, до кола CVD - композитів потрапляють такі ПУМ, які не є настільки леткими та стійкими, аби самостійно витримати процес термічного випаровування; проте, в поєднанні з Германієм вони здатні утворити достатньо леткі сполуки і відтворюватись при конденсації. Такими є, крім описаних вище, бінарні халькогеніди та оксиди р-металів у вищих чи проміжних ступенях окиснення: In₂O₃, In₂S₃, In₂Se₃, Sb₂S₃ та Sb₂Se₃. Всі вони випаровуються за дисоціативним механізмом (див.розділ 1).

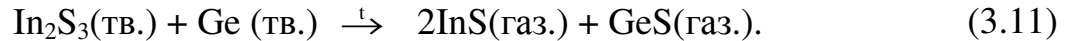
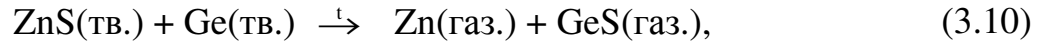
Процес випаровування CVD - композитів на їх основі повинен змінитись таким чином, щоб замінити халькоген в газовій фазі на іншу летку речовину. Наприклад, у випадку CVD - композитів складу Ge-In₂S₃ та Ge-Sb₂S₃ схеми їх випаровування можуть бути наступними:



Оскільки, на відміну від CVD - композитів на основі халькогенідів Цинку, тут виникає більш різноманітна кількість продуктів взаємодії (наприклад, InS, In₂S₂, In₂S і т.д. у випадку системи Ge-In₂S₃ чи SbS, Sb₄S₃, Sb₃S₂, Sb₄S₄ у випадку системи Ge-Sb₂S₃), термодинамічні розрахунки рівноваг в таких системах є складними. Проте, аналогічним чином можна сподіватися (що знайшло експериментальне підтвердження) на зниження T_{ум.} порівняно з вихідними компонентами – халькогенідами і оксидами *p*-металів.

В процесах за участю CVD - композитів на основі Германія і складних халькогенідів механізм випаровування, природно, ускладнюється. Тут слід розглянути, як мінімум, два випадки:

I-й випадок. Система Ge-EuIn₂S₄. Складний халькогенід можна розглядати як сполучення двох простих халькогенідів – EuS та In₂S₃ з поправкою на енергію зв'язку між ними. Оскільки енергетична міцність зв'язків Eu-S ($\Delta H_{298}^\circ = -453$ кДж/моль Eu-S) є значно вищою, ніж для In-S ($\Delta H_{298}^\circ = -142$ кДж/моль In-S), взаємодія в CVD - композиті має відбуватися переважно з останнім з компонентів згідно наведеної вище схеми (3.8), то тут має місце інконгруентне випаровування композиту. *II-й випадок. Система Ge-ZnIn₂S₄.* Енергія зв'язку Zn-S є співставною за міцністю з такою для зв'язку In-S (значення ΔH_{298}° рівні, відповідно, -200 та -142 кДж/моль M-S). Звідси можна зробити висновок, що реагувати з Ge вони будуть також приблизно з однаковим ступенем за можливими схемами:

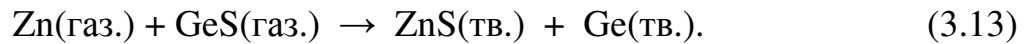
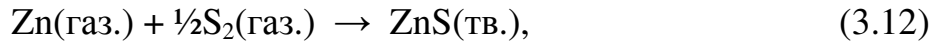


тобто, в даному випадку має місце близьке до конгруентного випаровування композиту.

Проблема конгруентності термічного випаровування в вакуумі є актуальною не тільки для CVD - композитів, але інших багатокомпонентних ПУМ, і не тільки халькогенідних, але й оксидних і фторидних. Розглянемо детальніше це питання стосовно халькогенідів Цинку, що випаровуються, як зазначалося вище, з розкладанням на складові. Отже, сульфід і селенід Цинку випаровуються нібито конгруентно, принаймні, за збігом складу вихідного ПУМ і конденсату. Проте, слід відзначити, що умовні температури Zn і S розрізняються на 168°C ($T_{\text{ум.}}(\text{Zn}) > T_{\text{ум.}}(\text{S})$); вагомо меншою є різниця в значеннях $T_{\text{ум.}}$ у випадку Zn та Se (лише 58°C). При випаровуванні відповідних композитів Ge -ZnS і Ge-ZnSe співвідношення умовних температур змінюється на користь утворюваних в момент випаровування халькогенідів Германію: відмінність $T_{\text{ум.}}$ становить, відповідно, 89°C й 90°C для сульфідного й селенідного композитів ($T_{\text{ум.}}(\text{GeX}) > T_{\text{ум.}}(\text{Zn})$). Таким чином, має відбуватися певне вирівнювання леткості компонентів в CVD-композитах і зміна їх співвідношення. Це може певним чином позначатися на складі, структурі і властивостях одержуваних конденсатів. Що стосується оксидних систем, зокрема, Ge-ZnO, тут відмінність в значеннях $T_{\text{ум.}}$ є значно більшою і становить 280°C , що свідчить про далекий від конгруентного характер випаровування композиту. Так, якщо $T_{\text{ум.}}(\text{GeO}) \approx 513^\circ\text{C}$, то співвідношення пружності пари Zn і GeO за даної температури становить більш як 150, у той час, як для системи Zn-GeS (Se) - близько 30. Таким чином, механізм взаємодії і випаровування в системах подібного роду вимагає подальшого з'ясування.

3.2 Термічна та структурна оцінка процесів конденсації на підкладках пароподібних продуктів CVD-композитів

Схеми конденсації пари у випадку халькогенідів Цинку та CVD - композитів на їх основі, записуються аналогічно процесу випаровування, але в зворотному порядку, наступним чином:



При цьому варто врахувати наступне. В обох випадках перед тим, як утворювати кристали ZnS й Ge на поверхні підкладки, слід розірвати зв'язки S=S в першому випадку або Ge = S - у другому. Енергія зв'язків у вказаних молекулах становить при 298K, відповідно, 425 і 551 кДж/моль [30]. Отже, реакція між Zn й S₂ має йти набагато швидше, ніж між Zn та GeS при конденсації пари CVD - композиту. Варто зауважити при цьому, що молекули Zn і S₂ мають набути більш високу кінетичну енергію, ніж молекули Zn і GeS через помітно вищі значення T_{ум.} ZnS в порівнянні з композитом; це також сприятиме більшій швидкості взаємодії часток при конденсації з парою композиту. Судячи зі вказаного вище, перенасичення пари CVD - композиту на підкладці має бути значно більшим у порівнянні з парою ZnS. Це, як відомо [111, 112], сприятиме побудові кристалічної решітки сульфїду Цинку. В той же час, менша за абсолютною величиною ентальпія процесу при конденсації пари CVD - композиту має сприяти збереженню структур Ge і ZnS в первинному, нанокристалічному (аморфному) стані. Це припущення підтверджується даними рентгенівського фазового аналізу. Так, якщо на дифрактограмі вихідного CVD - композиту складу Ge-ZnS (Рис.3.1) чітко проявляються піки, що відповідають окремим фазам компонентів - Ge кубічної модифікації і ZnS (суміш фаз), то дифрактограма покриття, нанесеного на підкладку зі скла, містить тільки широке розмите гало з вершиною, розташованою в області піків германію.

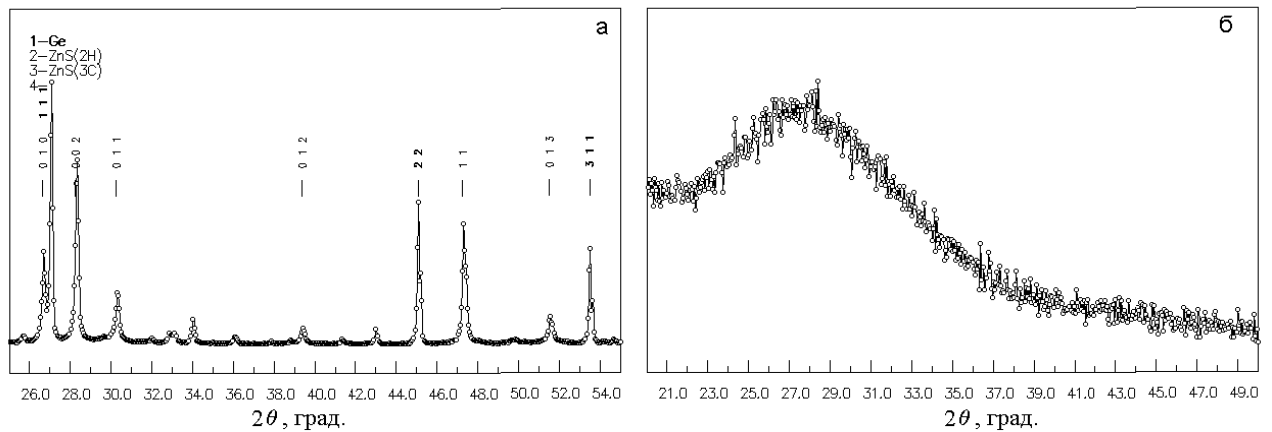


Рис. 3.1 – Фрагменти дифракційних спектрів композиту

Ge – ZnS (45 % мас. Ge) (а) та покриття з нього (б)

В той же час, покриття з ZnS завжди володіє кристалічною структурою (як правило, сфалериту), і тільки при незначній товщині (45-70 нм) спостерігається характерне розширення піків, що вказує на певне наноструктурування плівок (Рис.3.2). Аналогічно системі Ge-ZnS, наноструктурування в тонкоплівкових покриттях спостерігається і для інших CVD - композитів. Значну роль в цих процесах, очевидно, відіграє виключно висока здатність самого германію до аморфізації в тонкоплівковому стані [4,5]. Можливо, це пов'язане з тим, що при конденсації пари Ge відбувається кардинальна зміна координації його атомів від $N = 2$ до $N = 8$ і, далі, до $N = 4$.

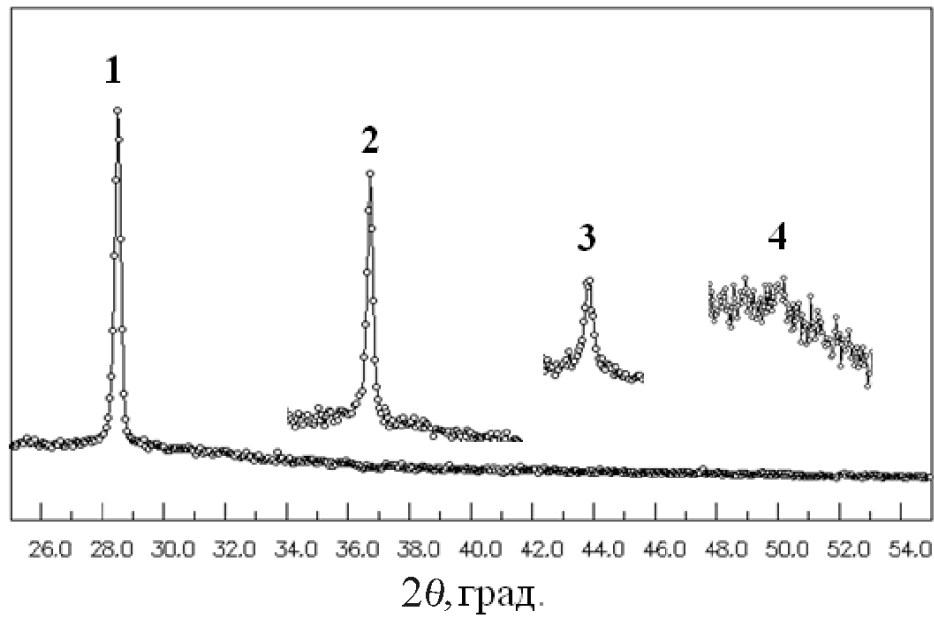
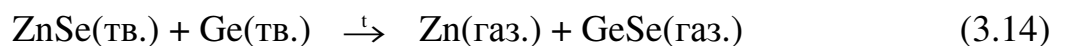


Рис. 3.2 – Дифракційні піки (111) модельних покриттів з ZnS (сфалерит) для плівок з оптичною товщиною (nd): 1 – 1350, 2 – 750 та 3 – 450 (збільшення в два рази по відношенню до першого піку), 4 – 150 нм (збільшення в п'ять разів)

Слід відзначити, що утворення наноструктур при конденсації пари CVD - композитів на різних підкладках має сприяти поліпшенню оптичних і експлуатаційних параметрів створюваних покриттів. Залишок від випаровування CVD-композиту містить переважно ZnS (сфалерит). Аналогічним чином веде себе і CVD - композит на основі системи Ge-ZnSe. Проте, в даному випадку леткість композиту має бути вищою в порівнянні з раніше розглянутою системою, оскільки ΔH_{298}° реакції:



є значно нижчою (+77 кДж / моль), ніж для системи Ge – ZnS (+135 кДж / моль). Крім того, різниця в енергіях дисоціації молекул GeSe і Se₂ є суттєво більшою (180 кДж / моль), ніж у випадку композиту Ge-ZnS (126 кДж / моль); отже, рівень перенасичення пари GeSe має бути значно вищим у порівнянні з таким для ZnSe. Звідси можна зробити висновок, що здатність до наноструктурування композиту Ge-ZnSe має також зростати в порівнянні з композитом Ge-ZnS.

Висновки до розділу 3

1. Проведено прогнозування і термічну оцінку нового типу матеріалів на основі систем германій – халькогенід (оксид) металу, названих CVD-композитами. Механізм їх функціонування полягає в обмінній гетерогенній реакції з утворенням летких сполук, їх випаровуванні і подальшій конденсації з утворенням покриттів на підкладках.
2. Термодинамічними розрахунками встановлено значення умовних температур композитів, які істотно нижче $T_{ум.}$ окремих компонентів. У випадку систем Германій – халькогенід *p*-металу (In, Sb) або Германій – складний халькогенід термодинамічні розрахунки ускладнюються через багатofакторність процесів.
3. Конденсація пари CVD-композитів призводить до утворення нанокompозитів в покритті, що дозволяє прогнозувати високі значення їх оптичних і експлуатаційних параметрів.

4. Синтез та ідентифікація продуктів взаємодії в композитах систем Германій-халькогенід (оксид) металу [113–116]

Синтезовано та досліджено композити наступних систем: Ge-ZnS (очищ.), Ge-ZnSe, -ZnO, -Sb₂S₃, -Sb₂Se₃, -In₂Se₃, -EuS, -EuSe, -MnIn₂S₄, -MnIn₂Se₄, -ZnIn₂S₄, -EuIn₂S₄, -EuIn₂Se₄, -YbIn₂S₄, -YbIn₂Se₄, -YbYb₂S₄; Ge-GeO₂, Ge-SnO₂. Також в якості природних CVD-композитів досліджено зразки GeO і GeO-GeO₂. Окремо розглянуто застосування композиту Ge-Sb₂S₃ для очищення ZnS від ZnO.

4.1 Системи Германій-халькогенід цинку [106, 117–120]

Систему Ge-ZnS(очищ.) буде розглянуто окремо в розділі 4.3, в якому з'ясовано проблему видалення ZnO із ZnS. Там також будуть представлені результати дослідження системи Ge-ZnO як окремий випадок системи Ge-ZnS(ZnO).

Система Ge-ZnSe. Спектри дифузного відбиття компонентів системи Ge-ZnSe істотно різняться між собою (рис.4.1, криві 1,2). Так, смуга поглинання ZnSe займає повністю УФ та частково видимий діапазон спектра до 460 нм, а її "хвіст" тягнеться через весь видимий діапазон аж до ближнього ІЧ діапазону спектру.

Навпаки, у Германію смуга поглинання лежить в видимому і (частково) в ближньому ІЧ діапазонах спектра - до 1500-1600 нм; в той же час, смуги в УФ діапазоні спектру, очевидно, є відповідальними за тонку зону структуру цієї речовини. Зазначені значення короткохвильової межі області оптичної прозорості, в цілому, задовільно узгоджуються з даними про ширину забороненої зони (E_g) ZnSe і Ge, що становлять, відповідно, 2.7 і 0.81 eV [121].

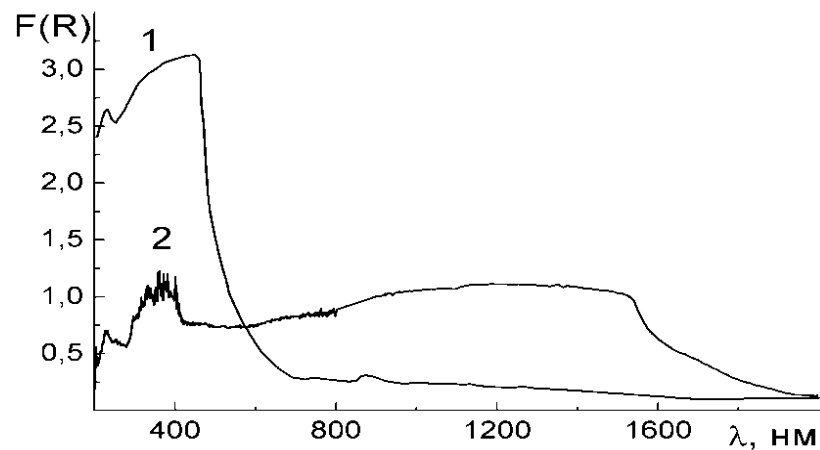


Рисунок 4.1 – Електронні спектри дифузного відбиття порошків вихідних компонентів системи Ge-ZnSe: 1 – ZnSe; 2 – Ge

До речі, ці параметри і визначають характерні оптичні властивості речовин, а саме, жовтий колір ZnSe і сіро-металевий колір германію. ІЧ спектр ZnSe в діапазоні хвильових чисел $4000-1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 4.2, крива 1) містить смуги з мінімумами при 3440 , 1610 і 1070 см^{-1} , зумовлені, відповідно, валентними та деформаційними коливаннями зв'язків в молекулах кристалізаційній та сорбційної воді, а також валентними коливаннями зв'язків Si-O (сліди SiO_2). Слабкі, але гострі піки поблизу 3000 см^{-1} , скоріше за все, відповідають валентним коливанням зв'язків H-Se, частково поєднаних водневими зв'язками з H_2O (розщеплення піку). Гострий пік при 215 см^{-1} зумовлений коливаннями решітки ZnSe (тобто валентними коливаннями зв'язків Zn-Se). Таким чином, довгохвильову межу (λ_2) області оптичної прозорості ZnSe можна оцінити в $\sim 300\text{ см}^{-1}$ (або приблизно 33-34 мкм).

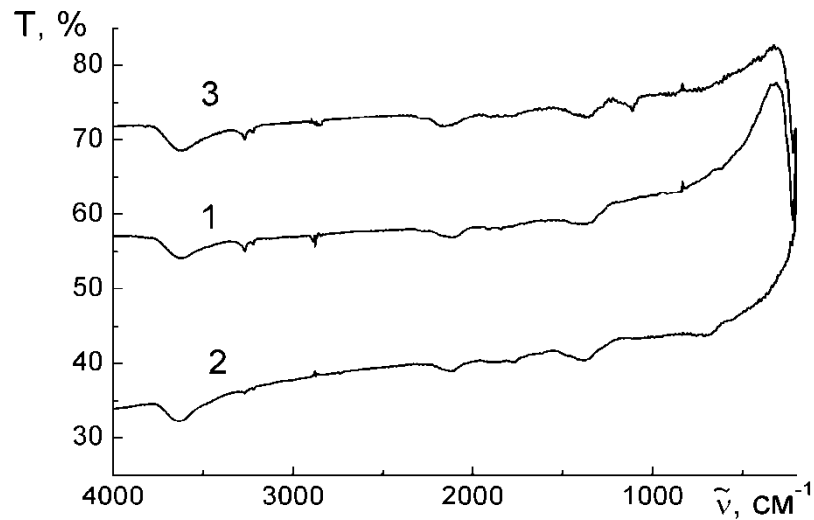


Рисунок 4.2 – ІЧ-спектри пропускання порошків вихідних компонентів і композиту системи Ge-ZnSe: 1 – ZnSe; 2 – Ge; 3 – спечений композит Ge-ZnSe

ІЧ спектр порошку германію (рис. 4.2, крива 2) в діапазоні хвильових чисел $4000\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ містить приблизно ті ж смуги, що й ZnSe (за винятком піків H_2Se), хоча і меншої інтенсивності. Слабка смуга при 560 см^{-1} , скоріше за все, зумовлена валентними коливаннями зв'язків Ge-O в суміші GeO_2 , що утворюється на поверхні часток подрібненого германію. Значення λ_2 германію встановити не вдалось через обмеження в λ_2 матриці, тобто CsI.

За фазовим складом композит Ge -ZnSe являє собою всю механічну суміш компонентів, що відносяться до кубічної сингонії з майже однаковими параметрами решіток ($a=0.567\text{ нм}$ і $a=0.566\text{ нм}$, відповідно). Варто зауважити, що покриття, отримане з композиту Ge-ZnSe (як, до речі, і для інших композитів), є рентгеноаморфним. Що стосується ІЧ спектру композиту, то в ньому в діапазоні хвильових $4000\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 4.2, крива 3) майже повністю відтворюються всі смуги поглинання, характерні для обох вихідних компонентів. Різниця полягає в тому, що зникає смуга валентних коливань зв'язків в домішках GeO_2 , проте з'являється істотно виразніша смуга при 870 см^{-1} . Появу домішок GeO_2 , вочевидь, зумовлено окисненням Ge при високотемпературній обробці. Значення λ_2 композиту дещо зсувається в

довгохвильовий діапазон (до 211 cm^{-1}) в порівнянні з таким для ZnSe. Виникає ще одна особливість у ІЧ спектрі пропускання спеченого композиту Ge-ZnSe, а саме: спектральні характеристики вихідних компонентів мають досить гладенький вигляд, в той час як спектральна крива композиту містить густу мережу пілкоподібних піків, інтенсивність яких посилюється в довгохвильовому діапазоні. Їх походження поки не знайшло переконливого пояснення, але, очевидно, відображає якісь особливості поведінки дисперсної системи композит - CsI (матриця), які істотно різняться між собою за оптичними і дисперсними характеристиками. Це питання буде детальніше розглянуто в розділі 4.5.

Для даного композиту можливим поясненням є наступне. При високій температурі в композиті через близькість параметрів решіток компонентів відбуваються процеси утворення досить широких областей твердих розчинів.

При низькій температурі ці тверді розчини розпадаються з утворенням певної частки нанодисперсних компонентів. На користь цього свідчить істотне зростання прозорості композиту у всьому досліджуваному інтервалі спектра, а також ослаблення залежності пропускання від хвильового числа в порівнянні з вихідними компонентами. Таким чином, можна припустити, що в самому композиті з'являються зародки наноструктури, що в повній мірі реалізуються в покритті.

4.2 Системи Германій-халькогенід Індію (Стибію) [108, 122–126]

В даному розділі розглянуті в різній мірі системи $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$, $-\text{In}_2\text{Se}_3$, $-\text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Система $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$. Компоненти системи суттєво відрізняються за своєю кристалічною структурою, що, очевидно, виключає можливість утворення твердих розчинів у композиті; в той же час це зумовлює можливість хімічної взаємодії між компонентами. Дійсно [43], Sb_2S_3 кристалізується в шаруватій структурі (ромбічна сингонія); у той же час, германій, як відомо, має кубічну (алмазоподібну) структуру (див. розд. 1). Спектри дифузного відбиття компонентів системи істотно різняться між собою (рис.4.3): сульфід Стибію практично непрозорий у видимому й УФ діапазонах спектру і містить широку смугу поглинання (рис.4.3, крива 1) з максимумом біля 700 нм і "хвостом", який простягається до довжин хвиль понад 800 нм.

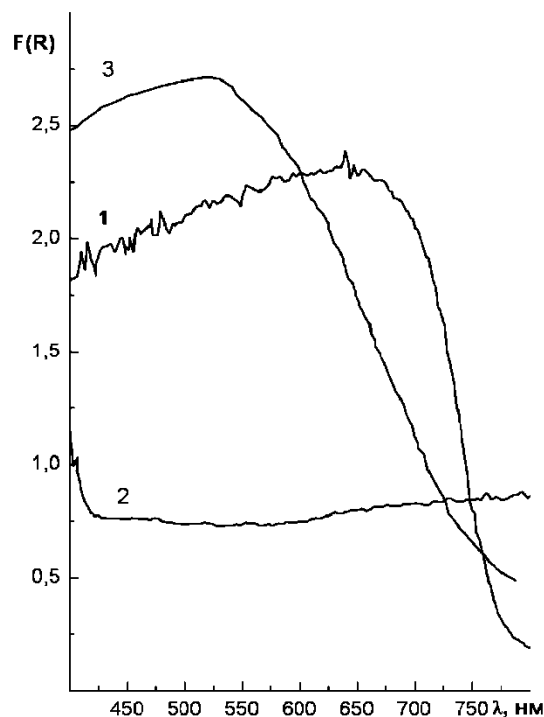


Рисунок 4.3 – Спектри дифузного відбиття зразків системи $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$:

1 – Sb_2S_3 ; 2 – Ge ; 3 – $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$ (після прожарювання)

Зазначені значення короткохвильових кордонів областей оптичної прозорості задовільно збігаються з даними про ширину забороненої зони (E_g) Sb_2S_3 і Ge, складовими, відповідно, 1.64 [43] і 0.81 [121] eВ.

ІЧ спектр пропускання Sb_2S_3 у високочастотному діапазоні хвильових чисел (4000-1500 cm^{-1}) (рис. 4.4, крива 1) містить розмиті смуги з мінімумами при 3440, 1610 і 1070 cm^{-1} , зумовлені, відповідно, валентними і деформаційними коливаннями зв'язків в молекулах H_2O , а також валентними коливаннями зв'язків Si-O за рахунок домішок SiO_2 або силікатів.

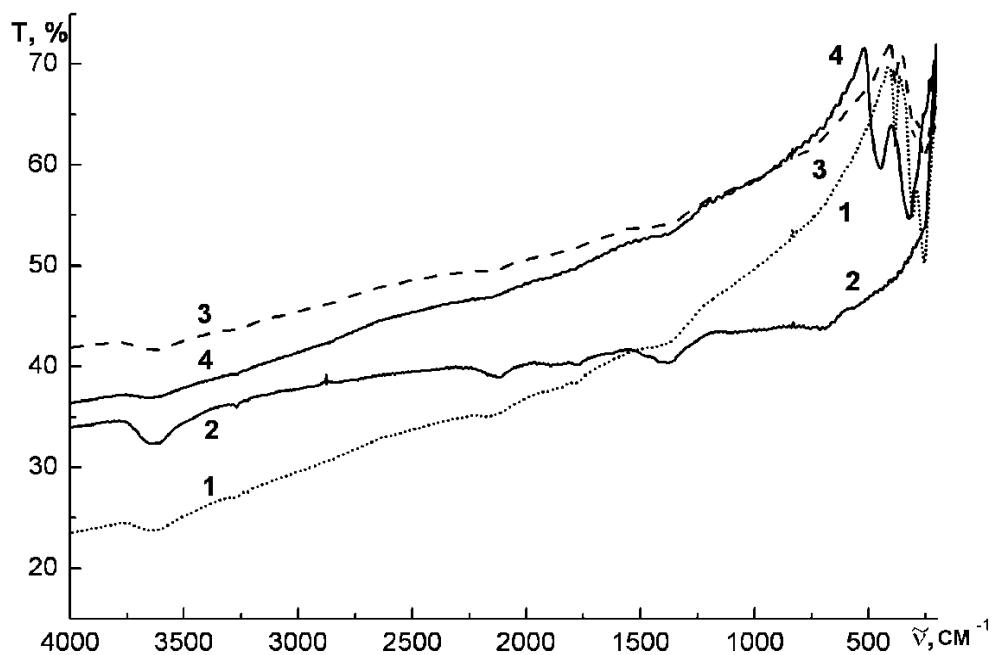


Рисунок 4.4 – ІЧ спектри пропускання зразків системи Ge- Sb_2S_3 : 1 – Sb_2S_3 ; 2 – Ge; 3 – Ge- Sb_2S_3 (механічна суміш); 4 – Ge- Sb_2S_3 (після прожарювання)

У низькочастотному діапазоні хвильових чисел (400-200 cm^{-1}) спостерігається смуга, що відповідає, скоріш за все, валентним коливанням зв'язків $Sb = S$ і $Sb-S-Sb$ і яка складається з 3-х чітких піків (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Положення піків в смугах поглинання зразків системи Ge-Sb₂S₃

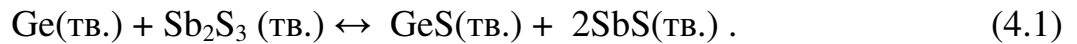
Зразок	Хвильове число, см ⁻¹									
	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$\tilde{\nu}_6$	$\tilde{\nu}_7$	$\tilde{\nu}_8$	$\tilde{\nu}_9$
Sb ₂ S ₃	356,5	337,1			278,2		241,9			205,2
Ge		568,9								
Ge-Sb ₂ S ₃ , механічна суміш	353,5	336,7			275,2		243,0	219,0	210,9	207,1
Ge-Sb ₂ S ₃ , прокалений 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 виділені головні піки										

ІЧ спектр германію (рис 4.4, крива 2) в високочастотному діапазоні містить аналогічні Sb_2S_3 смуги. Смуг, характерних для власне зв'язків Ge-Ge, в ІЧ спектрі германію не виявлено.

За фазовим складом зразок еквімолярної складу системи Ge- Sb_2S_3 після термообробки є рентгеноаморфним. Пігулка матеріалу при цьому сильно деформувалася, що вказує на склоподібний (можливо, з певною часткою нанорозмірних кристалів) характер композиту. Цей факт свідчить про істотну взаємодію між компонентами системи і узгоджується з даними [127] про наявність досить широкої області склоутворювання в системі Ge-S-Sb.

Наявність взаємодії між компонентами системи підтверджується даними спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ спектроскопії пропускання. Так, спостерігається суттєвий гіпсохромний зсув смуги поглинання прожареного зразка системи (рис. 4.3, крива 3): точка максимуму зсувається до 530 нм, тобто більш ніж на 100 нм у порівнянні з Sb_2S_3 , причому, відбувається абсолютне зростання поглинання (тобто $F(R)$), ймовірно, через зниження дзеркального (френелевське) відбиття. Точка перегину при 680 нм відповідає значенню $E_g = 1.82$ еВ, тобто майже на 0.2 еВ більше такого для Sb_2S_3 (не кажучи вже про Ge). Таке істотне позитивне відхилення E_g від значень для обох компонентів свідчить про виражену хімічну взаємодію. Ще істотніші зміни спостерігаються в ІЧ спектрах зразків системи. Вже для механічної (тонкодисперсної) суміші має місце різке зниження інтенсивності піків в смугах поглинання, властивих Sb_2S_3 ; одночасно, весь спектр стає значно більш похилим порівняно як зі Sb_2S_3 , так і з Ge (рис. 4.4, крива 3). Після термообробки зразка вигляд ІЧ спектра (рис. 4.3, крива 4), а також положення смуг поглинання (табл. 4.1) кардинально змінюються. Замість трьох гострих піків у смузі поглинання виникають дві досить розмиті, слабо структуровані смуги, перша з яких зсунута у високочастотний діапазон порівняно з такою для сульфиду Стибію.

Взаємодія між компонентами системи вже в твердому стані, швидше за усе, відбувається за схемою:



Як вказано вище (см. 1.3), сполука SbS за звичайних умов є нестійкою і диспропорціонує на сульфід Стибію (III) і Sb. Завдяки високій леткості, SbS є основною формою існування сульфиду Стибію у газуватій фазі [43]. Очевидно, його стабілізацією в розплавленому стані пояснюється вельми висока розчинність металевого Стибію у Sb_2S_3 , з температурної залежності якої оцінено термодинамічні параметри SbS, зокрема, ентальпія утворення, $\Delta H_T^\circ \approx -27$ кДж/моль. [128]. Термодинамічні розрахунки наведеної вище реакції (4.1), які одержані при різних значеннях ентальпії утворення (ΔH_{298}°), в залежності від стану Sb_2S_3 (кристалічний або аморфний), дають значення від 0 до +30 кДж/моль, що свідчить про неповноту її перебігу. Очевидно, склування, що має місце в потрійній системі, сприяє реакції. Можливе утворення твердих розчинів GeS в SbS, завдяки гіпотетичному ізоморфізму структур вказаних сполук, має також відігравати стабілізуючу роль в системі. Враховуючи, що значення E_g для GeS (2.4 еВ) [43] більше такого для Sb_2S_3 (для системи Ge- Sb_2S_3 воно становить близько 1.8 еВ), можна вважати цей факт додатковим підтвердженням взаємодії між компонентами. Останнє має відігравати значну роль в процесах випаровування і конденсації у вакуумі, враховуючи високу леткість обох реагентів (SbS и GeS) [43].

При розгляді ІЧ спектру прожареного зразка системи Ge- Sb_2S_3 (рис. 4.4, крива 4, табл. 4.1), крім уширення смуги, стає помітним зсув $\tilde{\nu}_1$ у високочастотний діапазон. Згідно літературних даних [129], його положення нібито відповідає валентним коливанням зв'язків Ge-S у GeS_2 (утворення якого в системі є малоймовірним). В той же час положення смуги $\tilde{\nu}_2$ задовільно узгоджується з даними ІЧ спектроскопії для кристалічного GeS [130]. Що стосується сполуки SbS з відносно слабкими зв'язками Sb-S, смуга її валентних коливань зсунуто, швидше за усе, до діапазону хвильових чисел поблизу 200см^{-1} (через що вона є маловиразною). Таким чином, природу високочастотної смуги ($\tilde{\nu}_1$) можна зрозуміти, якщо взяти до уваги дані тих ж

авторів [130] щодо істотного гіпсохромного зсуву смуги поглинання GeS при переході в аморфний стан. Це явище пов'язано з різким зменшенням координаційного числа Ge з 8-ми до 4-х в структурі GeS і відповідним значним скороченням довжин зв'язків Ge-S. Таким чином, скоріш за усе, композит системи Ge-Sb₂S₃ складається з кристалічних фаз GeS і SbS і аморфної компоненти на основі GeS. Як зазначалося вище, утворення легких продуктів, SbS і GeS (ентальпія випаровування останнього становить 68.3 кДж/моль [43]) з досить слабо легкої сполуки Sb₂S₃ (ентальпія випаровування 90.3 кДж/моль [43]) має сприяти зниженню $T_{\text{ум.}}$ для композиту в порівнянні зі Sb₂S₃ і, звичайно, Ge. Зниження технологічної температури при випаровуванні в вакуумі, в свою чергу, має зменшувати здатність компонентів системи реагувати з матеріалом випарника, тим більше, що при цьому утворюються слабо легкі продукти - Sb і Ge, які блокують надалі поверхню випарника. Все вказане має сприяти поліпшенню властивостей покриття.

Системи Ge-In₂Se₃, Ge-Sb₂Se₃. На спектрах дифузного відбиття в УФ діапазоні для обох композитів складу Ge-M₂Se₃ (M-In, Sb) (рис.4.5) проявляються три характерні смуги.

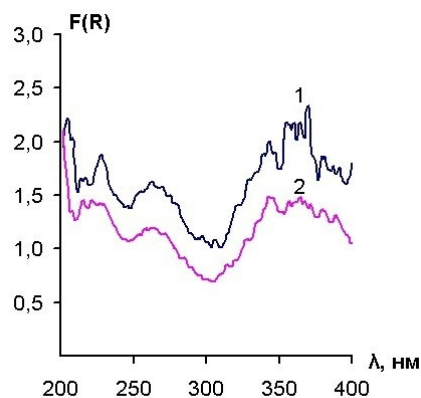
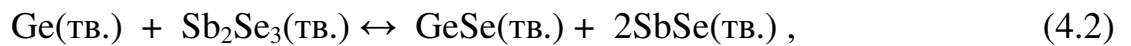


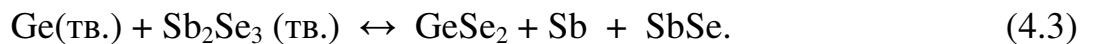
Рисунок 4.5 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні вихідних композитів систем: 1 – Ge-In₂Se₃; 2 – Ge-Sb₂Se₃

Одну з них, з максимумами в області 350-380 нм, мабуть, можливо віднести до електронних переходів у валентній зоні елементного германію, а дві інші, дещо

меншої інтенсивності пов'язані з переходами всередині валентних зон селенідів металів. Слід відзначити, що природа металу в селеніді істотно впливає на форму і інтенсивність смуг поглинання: в цілому; вони є краще розділеними і мають помітно вищу інтенсивність у випадку композиту Ge-In₂Se₃ в порівнянні з такими для Ge-Sb₂Se₃, хоча масові частки компонентів в обох композитах досить близькі між собою. Можливо, "розмиття" смуг поглинання в спектрах дифузного відбиття в останньому зі згаданих композитів відображає факт істотної хімічної взаємодії між компонентами композиту вже в твердому стані (що призводить до зменшення їх вмісту) за схемою:



СКЛО



СКЛО

Як і в випадку системи Ge-Sb₂Se₃, це сприяє формуванню склокристалічному композиту, що підтверджується даними автора [127]. Цьому, мабуть, також сприяє високий ступінь ковалентності зв'язків Sb-Se ($\Delta H_{298}^\circ(\text{Sb}_2\text{Se}_3) = -128$ кДж/моль [131]). Набагато вищі значення міцності та йонності зв'язків In-Se в In₂Se₃ ($\Delta H_{298}^\circ(\text{In}_2\text{Se}_3) = -343$ кДж/моль [131]), можливо, слугують перепорою для взаємодії між компонентами композиту Ge-In₂Se₃ і наступного склування. Справді, як показує термодинамічна оцінка реакції повного витіснення металу з його селеніду за загальною схемою:



значення $\Delta H_{298, \text{p}}^\circ$ у випадку In₂Se₃ позитивне (+91 кДж/моль), в той час як для Sb₂Se₃ – негативне (-124 кДж/моль).

ІЧ спектри пропускання вихідних композитів і залишків після їх термічного випаровування у вакуумі (рис.4.6) демонструють значну схожість.

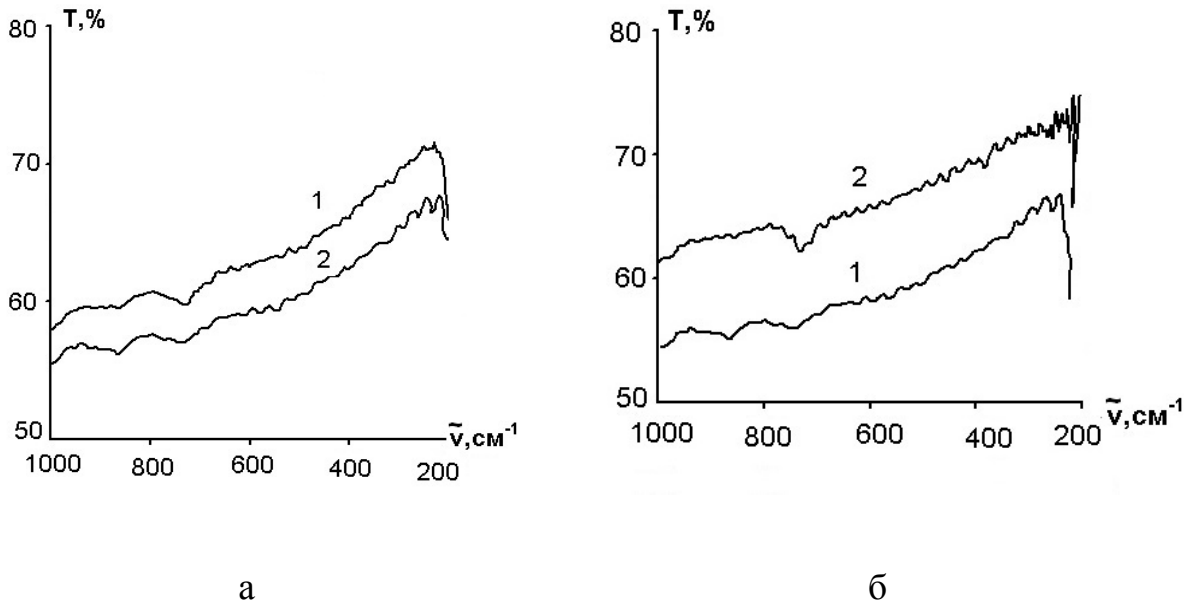
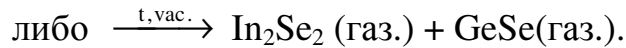
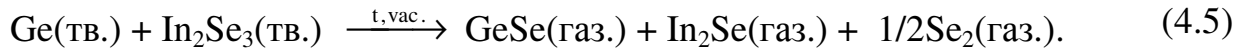


Рисунок 4.6 – ІЧ спектри пропускання систем:

$\text{Ge-In}_2\text{Se}_3$ (а); $\text{Ge-Sb}_2\text{Se}_3$ (б): 1 – композит, 2 – залишок після випаровування

Так, смуги валентних коливань зв'язків In–Se і Sb–Se лежать в околі хвильових чисел $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ і досить слабо виражені. Що стосується залишків термічного випаровування композитів, їх ІЧ спектри суттєво різняться. Так, якщо у випадку залишку після випаровування композиту $\text{Ge-In}_2\text{Se}_3$ смуга валентних коливань стає більше вираженою в порівнянні з такою для вихідного матеріалу, а її інтенсивність дещо знижується (Рис.4.6а), то для композиту $\text{Ge-Sb}_2\text{Se}_3$ спостерігається зворотна картина (Рис.4.6б). В останньому випадку інтенсивність пропускання залишку після випаровування підвищується щодо вихідного композиту, а смуга валентних коливань стає цілковито розмитою. Очевидним поясненням може бути різний механізм взаємодії між компонентами в зазначених композитах, їх випаровування в вакуумі і конденсації на підкладці. Для композиту складу $\text{Ge-In}_2\text{Se}_3$ взаємодія з подальшим випаровуванням стає можливою лише в умовах високотемпературного нагрівання у вакуумі:



Скоріше за все, GeSe має більш високу летючість в порівняння з In₂Se, тому останній може накопичуватись в залишку, а зміст Ge в ньому, навпаки, - зменшуватися. В системі Ge-Sb₂S₃, навпаки, SbSe, що утворюється за реакцією (4.2) ще в ході твердофазної реакції, володіє вищою леткістю порівняно з GeSe, і останній може накопичуватися у залишку. Звичайно, вказане вище пояснення носить характер припущення і вимагає додаткового дослідження.

4.3 Застосування композитів Германій-сульфід Стибію для очищення сульфїду Цинку від оксидних домішок [108, 123, 132–136]

Як показано вище (розд. 1.5), сульфїд Цинку є одним з найважливіших матеріалів інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра. Загально прийнятим вважається, що Цинк сульфїд прозорий в спектральному діапазоні 0.39 ÷ 14.1 (14,5) мкм [84]. Проте, слід думати, що справжнє значення довгохвильової межі області прозорості лежить в більш далекому діапазоні спектра: λ₂ обмежують валентні коливання зв'язків Zn-S (решіткові коливання), що лежать поблизу 33.3 мкм. Для перевірки згаданих тверджень нами проведено експериментальне дослідження оптичної прозорості керамічної підкладки з Цинк сульфїду (кераміка КО2). Відповідний спектр пропускання наведено на рис.4.7.

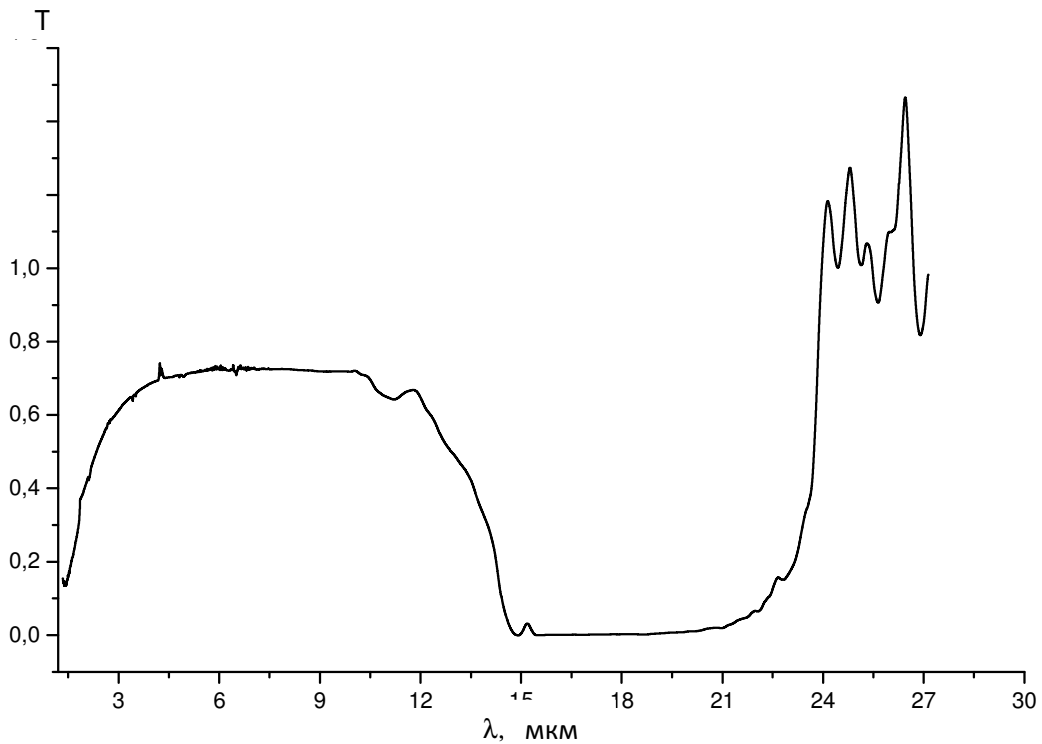
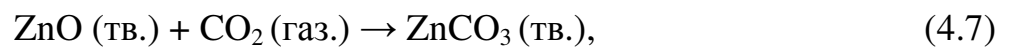


Рисунок 4.7 – Залежність коефіцієнта пропускання в ІЧ діапазоні підкладки з кераміки KO_2 від довжини хвилі

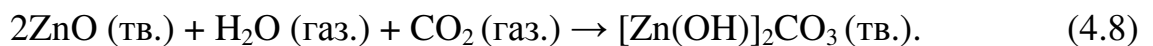
З нього можна зробити висновок, що даний зразок прозорий в діапазоні довжин хвиль від 1.4 до 14.5 мкм, якщо за точку відліку взяти положення мінімумів смуг поглинання (максимумів смуг пропускання). Крім того, чітко проявляється ще одна додаткова смуга поглинання з максимумом при 11.2 мкм. Найбільш однозначною є інтерпретація смуги при $\lambda=14.5$ мкм: вона відповідає деформаційним коливанням зв'язків Zn-OH . Що стосується першої, найбільш короткохвильової смуги, її поява, ймовірно, пов'язана з валентними коливаннями в групах OH , що входять до складу молекул води. І, нарешті, третя, проміжна за довжиною, смуга, скоріш за усе, зобов'язана своєю появою валентним коливанням зв'язків Zn-OH , хоча і є сильно зсунутою в довгохвильовий діапазон (батохромний зсув); не можна виключити і іншу природу зазначеної смуги, зокрема, завдяки деформаційним коливанням в CO_3 - груп. Крім того, знайдено і низку прихованих смуг («плече») в області 12-14 мкм, природу яких поки що не встановлено. Після досить протяжної області суцільного поглинання (15-21 мкм), поява якої пов'язана з валентними коливаннями

зв'язків Zn-O в домішці при $\lambda > 22$ мкм знову проявляється смуга прозорості. На ній чітко видно низку виразних піків невідомого походження. Слід звернути увагу і на величину пропускання підкладки, що не перевищує 73% (в першій з областей прозорості). Якщо взяти до уваги втрати на френелівське відбиття - $14 \div 15\%$, то інші втрати ($12 \div 13\%$), очевидно, припадають на розсіювання.

Таким чином, матеріал підкладки містить певну кількість OH- і CO₃-груп, що виникають завдяки процесам гідратації і карбонізації домішки оксиду Цинку в базовому матеріалі за схемами:



або за сумарним рівнянням:



Вміст кисневмісних домішок в Цинк сульфіді, принаймні, в масивному зразку є фактором, який встановлює межі прозорості як в короткохвильовому, так і довгохвильовому ІЧ діапазонах спектру.

Аналогічний вплив на положення області прозорості чинить наявність кисневмісних домішок в разі ПУМ Цинк сульфід. На рис. 4.16 представлені ІЧ спектри пропускання зразків ZnS різного виробництва, а отже, і способів синтезу. Коливальні (ІЧ) спектри знімали в режимі пропускання зразків. Слід зазначити, що для ZnS виробництва КНР спосіб синтезу невідомий, але можна здогадатися (за наявністю смуги досить високої інтенсивності і ширини при хвильових числах $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ завдяки валентним коливанням зв'язків Si-O) про CVD-метод (крива 1).

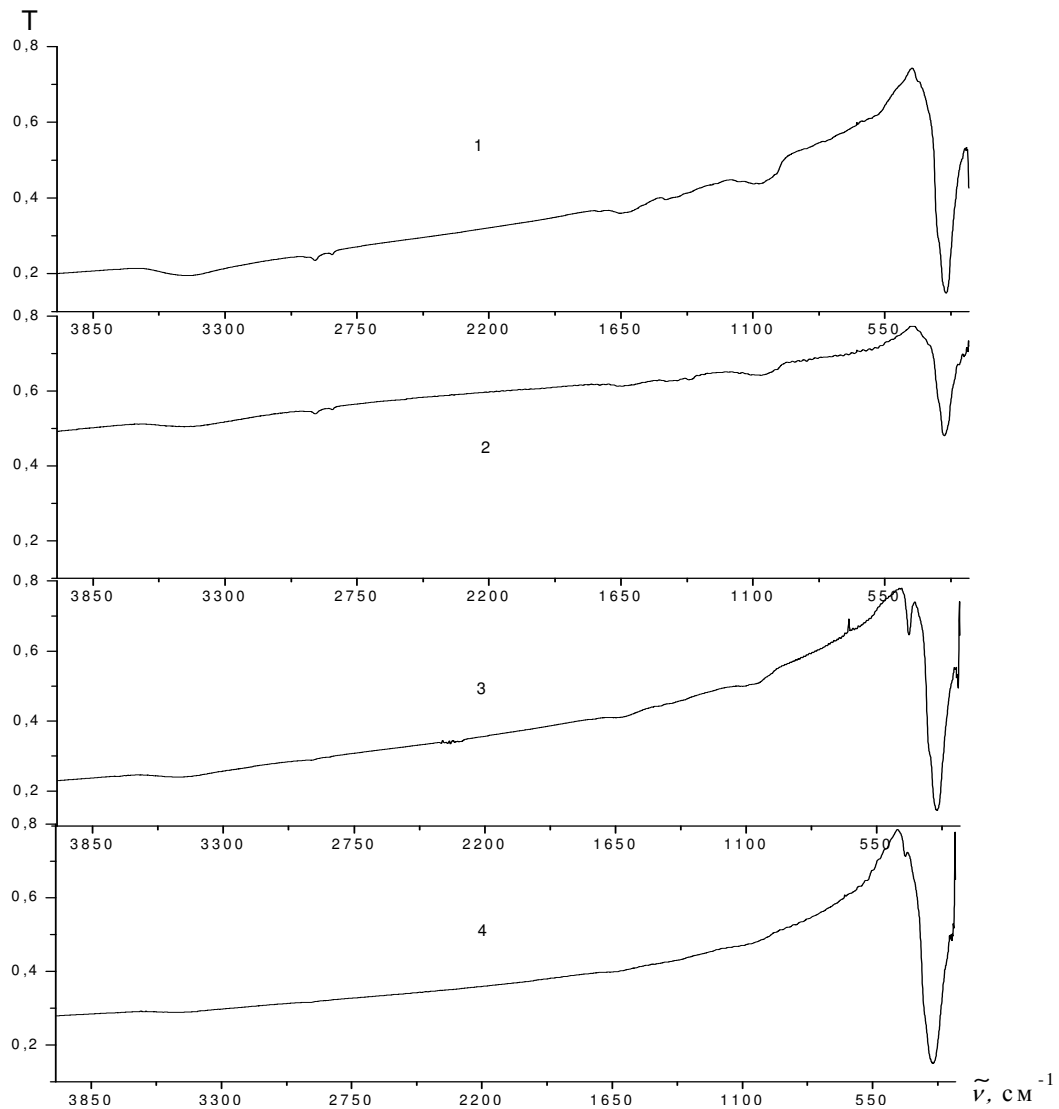


Рис. 4.8 Залежність пропускання в ІЧ діапазоні тонкодисперсних зразків ПУМ цинк сульфїду: 1 - виробництво КНР; 2 - розтерта підкладка з KO_2 ; 3 - СВС-метод; 4 - розтертий керамічний зразок

Характер спектральної кривої зразка ZnS з розтертої підкладки (крива 2) свідчить про досить високу чистоту матеріалу, а також нанокристалічну природу його структури, а саме, досить високий рівень пропускання (50%) навіть в короткохвильовому діапазоні; відносно слабка спектральна залежність пропускання; наявність характерних осциляцій в діапазоні хвильових чисел $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Подібний характер має ІЧ спектр зразка ZnS , отриманого за СВС-методом (крива 3), хоча рівень пропускання цього зразка значно нижче (від 23%), однак, характерна осциляція тут також має місце, що вказує на наявність нанодисперсної фази. Слід також зазначити, що для цього зразка

чітко проглядається пік при хвильовому числі 415 cm^{-1} ; він, скоріш за усе, обумовлений валентними коливаннями зв'язків Zn-O оксигенвмісної домішки в Цинк сульфіді.

Аналогічні смуги дещо іншої інтенсивності спостерігаються і в ІЧ спектрі ZnS, отриманого розтиранням зразка кераміки - продукту гідротермального синтезу Цинк сульфід. У цьому випадку, як і для розтертої підкладки з KO_2 , рівень пропускання досить високий (від 27%), а наявність осциляцій, хоча і не дуже виразних, служить додатковим підтвердженням ультрамікродисперсності зразка. Цікаво, що з ростом ознак нанодисперсності зразків ZnS спостерігається досить відчутний гіпсохромний зсув (від 295 до 303 cm^{-1}) смуг валентних коливань ZnS, а також зниження їх інтенсивності.

Таким чином, значну роль у формуванні оптичних властивостей як вихідних зразків Цинк сульфід, так, очевидно, і одержуваних з них покриттів відіграють оксигенвмісні домішки, в першу чергу, ZnO і продукти його гідратації і карбонізації.

Оцінка вмісту ZnO і ZnS, отриманих методом СВС, за результатами введення слабо леткої добавки Dy_2S_3 [137], вказує на значення близько 5% мол. (близько 4% мас.) оксиду Цинку. Велика частина ZnO, мабуть, знаходиться в вигляді твердого розчину на основі обох модифікацій сульфід Цинку. На перший погляд, незрозуміло, чому настільки значний вміст ZnO в складі фаз ZnS практично не впливає на параметри їх решіток: вони складають $a = 0.5407 \text{ нм}$ для кубічної фази, і $a = 0.3820 \text{ нм}$, $z = 0.6251 \text{ нм}$ для гексагональної фази; в той же час, за літературними даними, вони рівні: $a = 0.5411 \text{ нм}$ і $a = 0.3820 \text{ нм}$, $c = 0.6260 \text{ нм}$ для сфалериту і вюртцита, відповідно [106]. Можливо, справа полягає в наявності (і в помітних кількостях) в СВС - продукті третьої фази - гібрида двох фаз (так званих 4Н-структур [137]). Можливо, він являє собою твердий розчин оксиду Цинку і дисульфід Цинку, ZnS_2 в матриці ZnS, які протилежним чином впливають на параметри решіток фаз ZnS і таким чином сприяють один одному до інтеркаляції в структуру

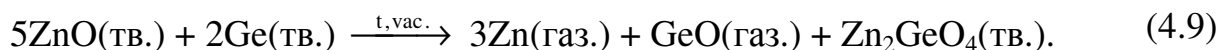
сульфіду Цинку і стабілізації її в цілому. Жовтувате забарвлення продукту СВС побічно свідчить на користь сказаного (табл.4.1). Додатковий слабкий пік при 210 см^{-1} в ІЧ спектрі підтверджує наявність Zn-S₂ зв'язків в продукті СВС-процесу.

Як встановлено авторами [138], сульфід Стибію є досить ефективною сульфуруючою добавкою, яка здатна повністю перевести домішку оксиду Цинку в Цинк сульфід. Обмінні процеси відбуваються між домішкою ZnO в ZnS (продукт СВС) і добавкою Sb₂S₃ в системі ZnS(ZnO)-Sb₂S₃ [138]. Таким чином, відбувається майже повне фазове перетворення з суміші вюртциту і 4Н-фази на сфалерит (табл.4.1). При цьому спостерігається суттєва зміна забарвлення (від жовтуватого до світло-сірого) і, відповідно, спектрів дифузного відбиття. Особливо примітно, що спостерігається практично повне зникнення "оксидного" піку в ІЧ спектрі продукту СВС.

Однак, оскільки сульфід Стибію беруть з певним надлишком, для його повного видалення потрібна тривала термічна обробка з багаторазовим очищенням реактора від сублимату, при досить високій температурі. Проте, повністю позбутися від сульфуруючої добавки (залишкового Sb₂S₃) досить важко: для цієї мети потрібне тривале прожарювання при підвищених температурах (при яких починається сублимація основної речовини, ZnS). Таким чином, як буде показано далі, домішка Sb₂S₃ навіть в незначних кількостях вкрай негативно впливає на властивості покриттів, отриманих з ZnS (внаслідок досить високої леткості Sb₂S₃ у вакуумі в порівнянні з ZnS). Шляхи вирішення проблеми, пов'язані з необхідністю видалення залишків сульфуруючої добавки, підказало вивчення системи Ge-ZnS [57]. Встановлено, що процес випаровування у вакуумі композитів проходить при більш низьких температурах, ніж для кожного з її компонентів окремо внаслідок CVD - механізму. Він полягає у взаємодії між компонентами з утворенням летких продуктів, з подальшою конденсацією і рекомбінацією компонентів, але вже в нанорозмірній формі.

Як показано вище, композит Ge-Sb₂S₃ випаровується при значно нижчій температурі (близько 400°C), ніж Sb₂S₃ (близько 600°C). Таким чином, додавання невеликих кількостей Ge до сульфїду Цинку, очищеного від домішки оксиду за допомогою добавки Sb₂S₃, дало можливість вирішити проблему видалення його надлишкової кількості при значно нижчих температурах і впродовж не дуже тривалого періоду часу. В наслідок отриманий продукт майже білого кольору, однорідний за фазовому складом (кубічна фаза) і практично без домішок (табл.4.1). Невеликі сліди залишкового Германія в зразку ZnS, як показують дослідження, не повинні негативно впливати на властивості покриттів, отриманих з нього. Для перевірки впливу оксидної домішки в ZnS на поведінку добавок Германію проведено вивчення властивостей композитів Ge-ZnO і Ge-ZnS (очищ.), де в якості ZnS використаний матеріал, очищений від домішки оксиду шляхом сульфуровання і подальшого очищення від самої добавки. У випадку першого з зазначених композитів на додаток до вихідних компонентів, встановлено наявність також слідів сполуки Zn₂GeO₄ (табл.4.1). Останнє, скоріш за усе, утворюється при взаємодії діоксиду Германію на поверхні порошку германію з ZnO.

У більшості випадків фазовий склад залишків після випаровування змінюється мало в порівнянні з вихідними зразками. Найбільш суттєва зміна фазового складу спостерігається в разі зразка №7 (система Ge-ZnO): після випробування методом термічного випаровування у вакуумі вміст фази Zn₂GeO₄ різко зростає. Ймовірно, це є відображенням особливостей випаровування композитного матеріалу, яке відбувається за схемою, що відрізняється від такої для композитів інших складів, а саме:



Таким чином, процес випаровування зразка системи Ge-ZnO має бути далеким від конгруентного, що веде до накопичення Ge і зменшення вмісту ZnO в залишку після випаровування.

Таблиця 4.1 – Результати РФА композитів системи ZnS(ZnO)–Ge-Sb₂S₃

№ зразка	Композит	Фазовий склад, забарвлення	
		Після спікання (а)	Залишок після випаровування (b)
1	ZnS(ZnO) (СВС продукт)	ZnS (сфалерит) ZnS (вюрцит), жовтуватий	–
2	ZnO - Sb ₂ S ₃ (3:1)	ZnS (сфалерит), сірий	–
3	ZnS (ZnO-Sb ₂ S ₃ , 3:1) 1 % мол.	ZnS (сфалерит), світло-сірий	–
4	Аналогічно після довгого відгону залишків Sb ₂ S ₃ при 800°C	ZnS (сфалерит) ZnS (вюрцит)- сліди (білий з світло-зеленим відтінком)	ZnS (сфалерит) ZnS (вюрцит)- невелика кількість (білий зі світло-зеленим відтінком)
5	ZnS(ZnO) – (Sb ₂ S ₃ – Ge, 1:1)	ZnS (сфалерит) ZnS (вюрцит)- сліди (білий з світло-зеленим відтінком)	ZnS (сфалерит) ZnS (вюрцит)- невелика кількість (білий з світло-зеленим відтінком)

6*	Ge – ZnO	<p>ZnO (вюртцит)</p> <p>Ge (куб.)</p> <p>Zn₂GeO₄ (невелика кількість – 1-2%), <i>темно-сірий</i></p>	<p>ZnO (вюртцит)</p> <p>Ge (куб.)</p> <p>Zn₂GeO₄ (велика кількість, до – 50%), <i>сірий з чорними включеннями</i></p>
7	Ge – ZnS (зразок №3)	<p>ZnS (сфалерит)</p> <p>ZnS (вюртцит)-сліди (<i>білий з світло-зеленим відтінком</i>)</p>	<p>ZnS (сфалерит)</p> <p>Ge (куб.),</p> <p><i>Сірий з чорними включеннями</i></p>
* випарник зруйнувався під час випробування			

4.4 Системи Германій-халькогеніди Європію (халькошпінелі) [104, 107, 139–141].

У розділі наведені дані, що стосуються систем Германій-халькогеніди Європію (II) і Германій-халькошпінелі складу MM'_2X_4 (див. Розд. 1.5).

Системи Ge-EuS, Ge-EuSe. Електронні спектри дифузного відбиття (рис.4.7) вихідних компонентів - халькогенідів Європію (II) підтверджують візуальні спостереження щодо їх кольору, а саме, чорного з фіолетовим відтінком для EuS і темно-бордового - для EuSe. Дійсно, широка смуга поглинання, обумовлена перенесенням заряду $X^{2-} \rightarrow Eu^{2+}$ в разі EuSe досить помітно (на ~ 50 нм) зсунута в короткохвильовий діапазон порівняно з такою для EuS; це обумовлено стабілізацією валентного стану Eu (II) при аніонному заміщенні на важчий аналог.

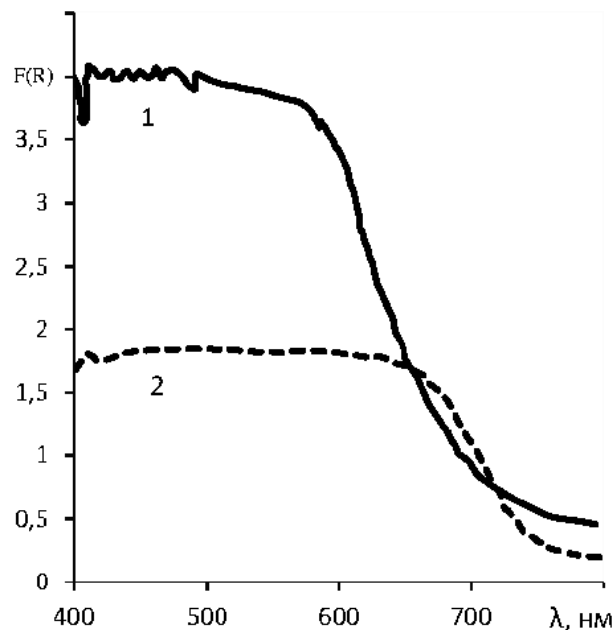


Рисунок 4.9 – Спектри дифузного відбиття EuS (1) та EuSe (2)

Цей факт узгоджується з даними [142] про зміну оптичної ширини забороненої зони халькогенідів Європію (II), що становить 1.54, 1.70 і 2.0 eV для EuS, EuSe і EuTe, відповідно. Помітно вищі значення функції $F(R)$ в

області поглинання EuSe щодо EuS, можливо, пов'язані з різним ступенем дисперсності матеріалів.

Дані про ІЧ спектри пропускання вихідних компонентів системи Ge-EuX представлені на рис. 4.9

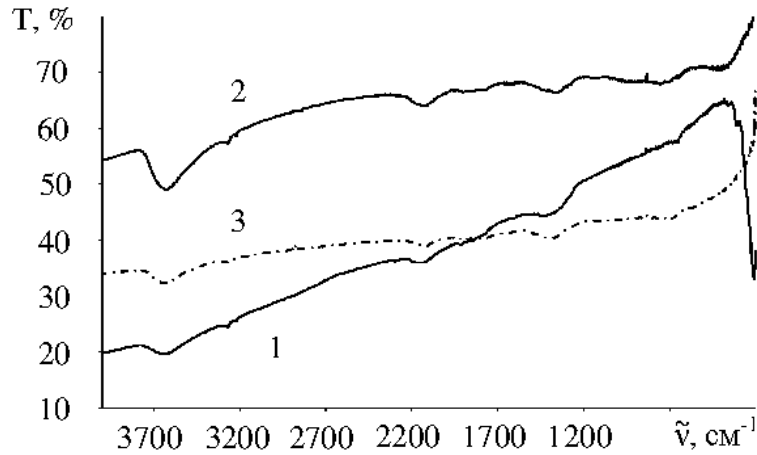


Рисунок 4.10 – ІЧ спектри пропускання компонентів системи Ge-EuX:

1 – EuS; 2 – EuSe; 3 – Ge

На всіх спектральних кривих виявлено смуги валентних і деформаційних коливань ОН-груп сорбційної води в діапазонах хвильових чисел 3100-3700 і 1500-1700 cm^{-1} , відповідно, причому їх інтенсивність є найбільшою для EuSe і найменшою для Ge. Те ж стосується смуги валентних коливань зв'язків Si-O в діапазоні хвильових чисел 1000-1200 cm^{-1} , поява яких пов'язана з обробкою матеріалів в скляному або порцеляновому посуді, агатовій ступці, кварцових реакторах і т.п. Інші смуги в діапазоні хвильових чисел 500-700 cm^{-1} обумовлені, скоріш за усе, домішками оксидів (оксосульфідів, оксоселенідів) Європію або Германію.

В той же час, слабо виявлювані смуги при $\tilde{\nu} = 310-330 \text{ cm}^{-1}$ для EuS і $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ для EuSe, можливо, відповідають решітковим коливанням основного матеріалу (тобто валентним коливанням зв'язків Eu-X). Положення цих смуг можливо задовільно описати, в першому наближенні, співвідношенням [99, 143]:

$$\lambda_{A_1} = B l_{Eu-X}^{\circ} \sqrt{\frac{\mu_{Eu-X}^*}{E_{Eu-X}^{\circ}}}, \quad (4.10)$$

де B – константа, l_{Eu-X}° – міжатомна відстань (довжина зв'язку) $Eu-X$;
 μ_{Eu-X}^* – приведена маса, рівна $\frac{\mu_{Eu} \cdot \mu_X}{\mu_{Eu} + \mu_X}$, де μ_i – молекулярна маса елементу;
 E_{Eu-X}° – енергія зв'язку $Eu-X$. Якщо врахувати, що енергія зв'язків в халькогенідах Європію приблизно однакові, то стає зрозумілим переважаючий вплив параметрів l_{Eu-X}° й, особливо, μ_{Eu-X}^* на положення характеристичних смуг поглинання сполук $Eu(II)$. Справді, значення $\tilde{\nu}_{A_1}(\lambda_{A_1})$ для EuS і $EuSe$ складають $\sim 316 \text{ см}^{-1}$ (або 31.6 мкм) і 220 см^{-1} (або 45.5 мкм), відповідно, а співвідношення між ними складає ~ 1.44 . Нескладно розрахувати, що значення μ_{Eu-S}^* складає 26.4 , а значення $\mu_{Eu-Se}^* = 52.0$; звідси $\sqrt{\mu_{Eu-Se}^*} / \sqrt{\mu_{Eu-S}^*} \approx 1.40$, а співвідношення $l_{Eu-Se}^{\circ} / l_{Eu-S}^{\circ} \approx 1.04$. З розрахунку за наведеними вище рівнянням виходить співвідношення ~ 1.46 , що є дуже близьким до співвідношення експериментально визначених величин λ_{A_1} для сполук. Визначити реальне значення λ_{A_1} для Германію неможливо через те, що його власні граткові коливання є оптично неактивними в ІЧ спектрах через ковалентність зв'язків $Ge-Ge$.

ІЧ спектри механічної суміші системи $Ge-EuSe$ (рис.4.11, крива 1) відтворюють в цілому спектральні криві вихідних компонентів (тобто Ge і $EuSe$), хоча при цьому деякі з смуг, властивих оксигенвмісним домішкам, стають дещо більш виразними.

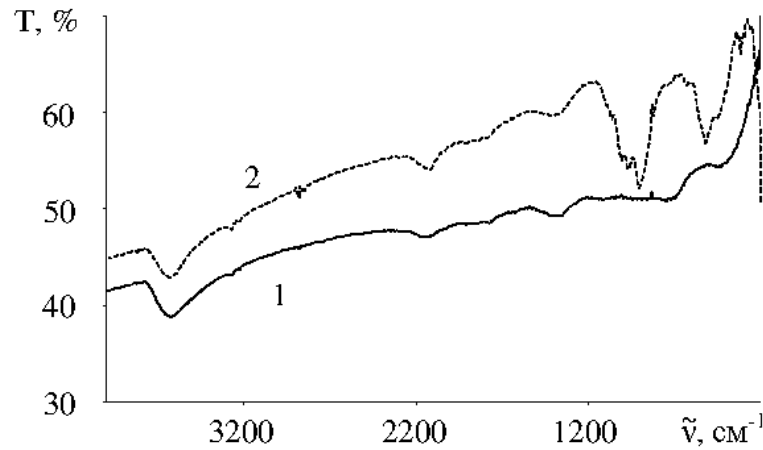
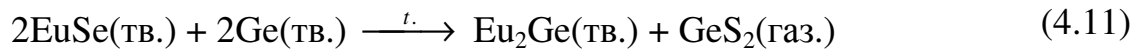


Рисунок 4.11 –ІЧ спектри пропускання композиту Ge-EuSe:

1 – механічна суміш; 2 – зразок після прожарювання

Проте, після прожарювання загальна картина істотно змінюється (Рис.4.11, крива 2): на додаток до слабких смуг у спектрі механічної суміші, у спектрі композиту з'являються значно виразніші і різкіші смуги, очевидно, оксидних сполук Європію і Германію. Можливо, їх поява пов'язана з процесами часткового диспропорціонування:



і подальшого окислення з поверхні композиту при його розтиранні на повітрі:



Утворені при цьому продукти реакції - ортогерманати Європію (III) є слабо леткими і, скоріш за все, мають слабо впливати на процеси термічного випаровування композиту в вакуумі.

Система Ge-MnIn₂S₄. Проведені раніше дослідження показали, що фазовий склад MnIn₂S₄ практично не змінюється після термічного випаровування, що говорить на користь конгруентності процесу. Саме ж покриття містить текстуровану в напрямку [111] сульфоспінель кубічної сингонії з періодом решітки $a = 1.0740$ нм, а також аморфну складає (рис.4.12).

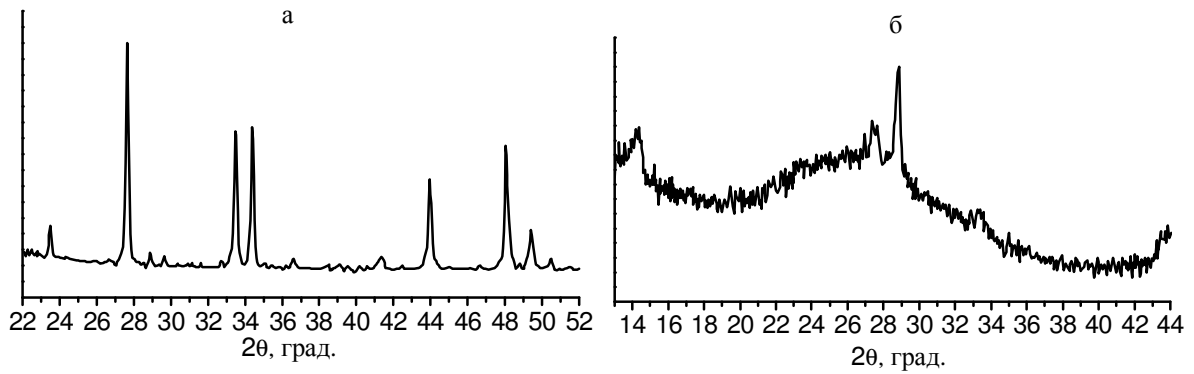


Рисунок 4.12 – Фрагменти дифракційних спектрів MnIn_2S_4 (а) і отриманого з неї покриття (б).

Конгруентність процесу термічного випаровування MnIn_2S_4 підтверджується даними спектроскопії дифузного відбиття (рис.4.13).

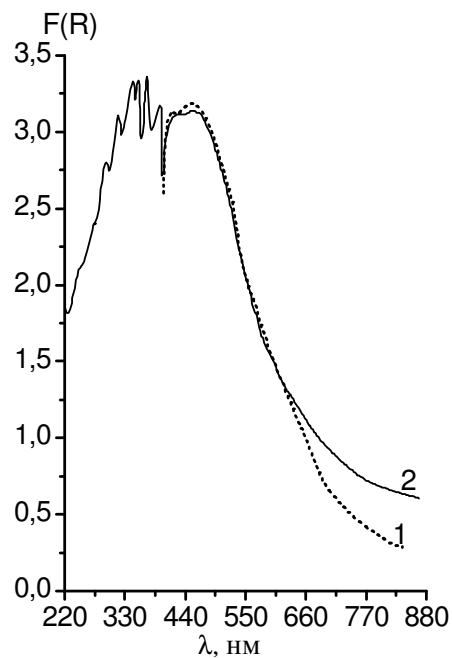


Рисунок 4.13 – Спектри дифузного відбиття MnIn_2S_4 :

1 – вихідних матеріал, 2 – залишок після термічного випаровування у вакуумі

На спектрі дифузного відбиття (рис. 4.13) наявна широка смуга поглинання, що охоплює весь УФ і видимий діапазони спектра. Смуги поглинання вихідного матеріалу - сульфопінілі і залишку після її випаровування практично збігаються, і тільки при довжинах хвиль більше 650 нм спектри дещо розходяться. Максимум смуг поглинання в обох випадках приходить на $\lambda = 450\text{нм}$, що відповідає поглинанню іона Mn^{2+} [144].

Спектр дифузного відбиття композиту $\text{Ge-MnIn}_2\text{S}_4$ (рис.4.14) є вельми подібним до такого ж для вихідного компонента, MnIn_2S_4 з тією відмінністю, що співвідношення між інтенсивностями піків у видимому і УФ діапазоні спектру змінюється на користь останнього.

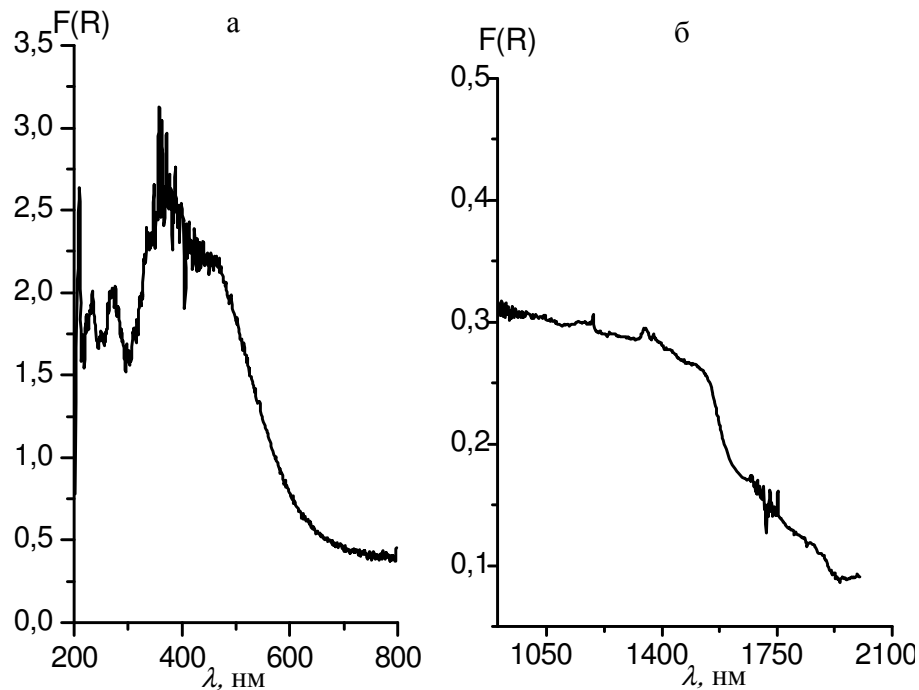


Рисунок 4.14 – Спектр дифузного відбиття композиту $\text{Ge-MnIn}_2\text{S}_4$ в УФ, видимому (а) та ближньому ІЧ (б) діапазонах спектру

Крім того, "хвіст" поглинання в разі композиту не спадає рівномірно у бік довгих хвиль, а тягнеться до більш ніж 1500 нм, після чого його інтенсивність різко знижується. Очевидно, вказане вище є результатом накладення двох спектральних кривих компонентів з певним розведенням кожного з них. Дійсно, положення перегину в області 1600-1700 нм відповідає

короткохвильовій межі області оптичної прозорості германію (ширина забороненої зони $E_g(\text{Ge}) \approx 0.81$ eV). Положення максимуму на спектральній кривій у видимому діапазоні композиту дещо зсувається в бік менших довжин хвиль в порівнянні з MnIn_2S_4 , що є відображенням певної взаємодії між компонентами.

Оскільки ІЧ спектри MnIn_2S_4 і композиту (спектр останнього наведено на рис.4.15) виміряні на різних приладах, їх порівняння є скоріше якісним. Смуга поглинання компонента MnIn_2S_4 (Ge, як відомо, не має власних смуг поглинання в середньому та далекому ІЧ діапазонах спектра) лежить в області хвильових чисел $200\text{-}350\text{ см}^{-1}$.

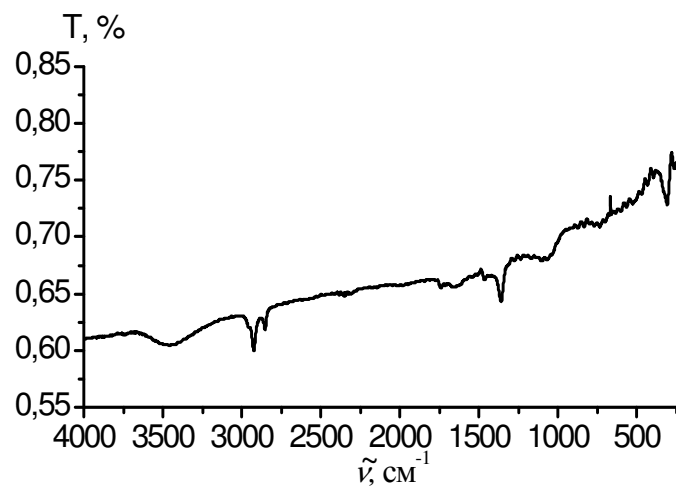


Рисунок 4.15 – Спектр пропускання композиту Ge- MnIn_2S_4 в середньому і далекому ІЧ діапазонах спектру

Перший з піків при $\tilde{\nu} \sim 309\text{ см}^{-1}$, вочевидь, відповідає валентним коливанням зв'язків Mn-S, а решта ж, скоріш за усе – валентним коливанням зв'язків In-S, частина яких накладається на попередні. Слабкі вираженість і розщеплення піків, можливо, обумовлені високим рівнем структури (кубічна сингонія) обох компонентів композиту. Додаткові піки на спектральній кривій, не рахуючи "водної" смуги при $\tilde{\nu} \sim 3450\text{ см}^{-1}$, свідчать про деякі небажані процеси, що відбуваються при термообробці композиту. Так, пік при $\tilde{\nu} \sim 1360\text{ см}^{-1}$ говорить на користь валентних (асиметричних) коливань зв'язків S = O, а

отже, про часткове окиснення MnS з утворенням SO_4^{2-} або $S_2O_3^{2-}$ – груп. Паралельно, очевидно, відбувається його гідроліз, про що свідчить наявність зведеного піку ($\tilde{\nu} = 2921$ і 2852 cm^{-1}), що відповідає валентним коливанням Н-S зв'язків. Скоріш за усе, це є результатом досить тривалого зберігання сульфопініелі після її синтезу. Слід також відзначити наявність в ІЧ спектрі характерної осциляції, що властиве наноструктурованим системам. **Системи $Ge-ZnIn_2S_4$, $Ge-EuIn_2S_4$, $Ge-EuIn_2Se_4$.** В електронних спектрах дифузного відбиття в УФ діапазоні для всіх композитів Германій - халькошпінель (рис.4.16) виявляються три характерні смуги. Одну з них (найбільшої інтенсивності) з максимумом при $\sim 350-370 \text{ нм}$, очевидно, можна віднести до електронних переходів у валентній зоні елементного германію, а дві інші (меншої інтенсивності) пов'язані з переходами всередині валентних зон халькогенідів.

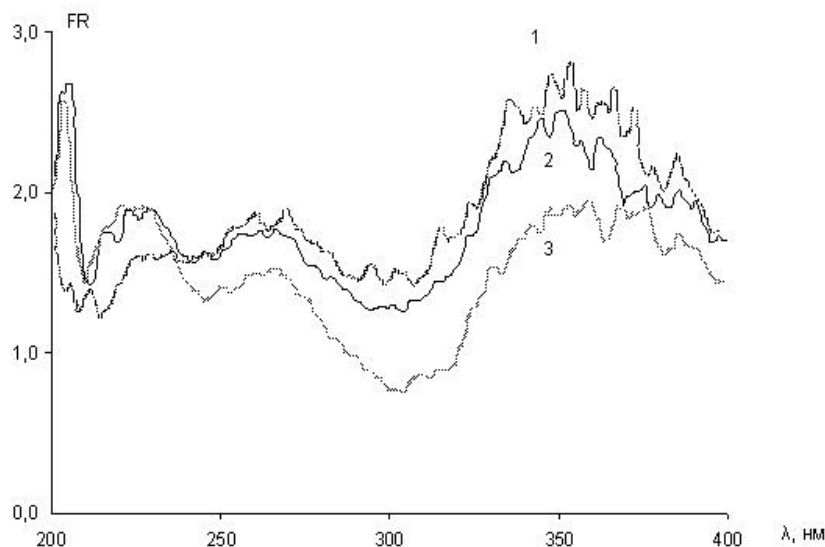


Рисунок 4.16 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні вихідних композитів систем: 1 – $Ge-ZnIn_2S_4$; 2 – $Ge-EuIn_2S_4$; 3 – $Ge-EuIn_2Se_4$

На користь цього говорить істотне збільшення інтенсивності першої зі смуг в міру збільшення вмісту Германію в композиті - при переході до систем на основі $EuIn_2Se_4$ і $EuIn_2S_4$, і далі, $ZnIn_2S_4$ (масова частка Ge становить в них

9.4; 12.5 і 14.6% мас., відповідно). Оскільки вміст халькогеніду в композиті при цьому змінюється незначним чином (90.6; 87.5 і 85.4% мас., відповідно), його варіювання в зазначеному вище ряді композитів має слабо впливати на інтенсивність двох інших смуг, що і спостерігається насправді. Слід зазначити, що природа халькогеніду істотно впливає на співвідношення інтенсивностей зазначених двох смуг: в той час, як для європейських композитів перша з них володіє більшою інтенсивністю, в разі композиту $\text{Ge-ZnIn}_2\text{S}_4$ спостерігається зворотна картина. Дати більш детальну інтерпретацію спостережуваних спектрів композитів в даний час не представляється можливим. Що стосується інших діапазонів спектра (видимого та ІЧ), спектральні характеристики ДВ для них є дуже близькими і різняться лише фоновною інтенсивністю і деяким розходженням положення довжин хвиль, що відповідають переходам електронів через енергетичну щілину.

Більш однозначне тлумачення можливо для ІЧ спектрів як вихідних компонентів і композитів на їх основі, так і залишків після їх термічного випаровування, що дозволяє дати хоча б якісне пояснення CVD-процесів, що відбуваються. В ІЧ спектрах пропускання EuIn_2Se_4 і композитів на його основі (рис.4.17, б) чітко проявляється смуга валентних коливань In-Se з мінімумами при $224\text{-}230\text{ см}^{-1}$, причому, в композиті, як і слід було очікувати, її інтенсивність помітно (\sim в 2 рази) є нижчою в порівнянні з такою для індивідуального халькогеніду.

Це, безсумнівно, є результатом введення добавки германію і, можливо, його взаємодії з вихідним халькогенідом. Додатковим підтвердженням останнього служить певна зміна характеру смуги поглинання, зокрема, її деякий (на 6 см^{-1}) батохромний зсув, а також поява характерних для наноструктурованих систем осциляцій спектральної кривої в області хвильових чисел $600\text{-}300\text{ см}^{-1}$.

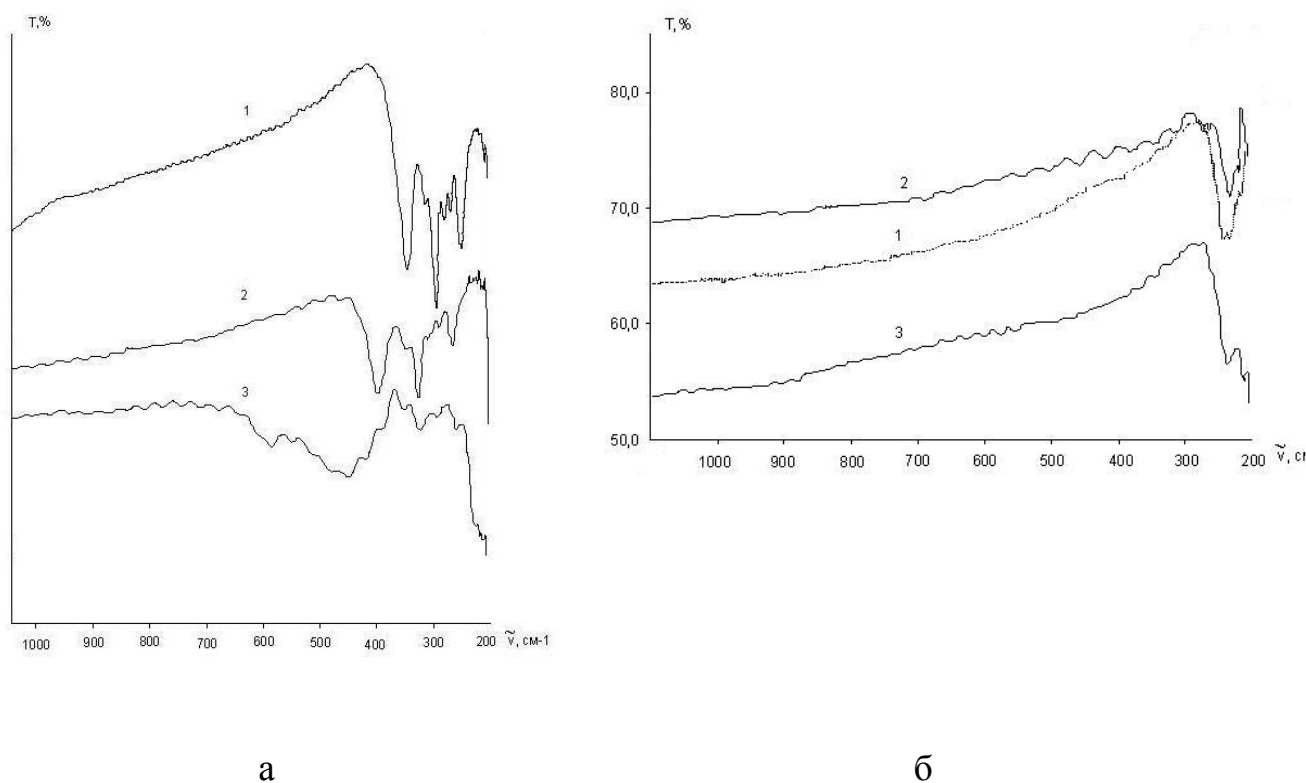
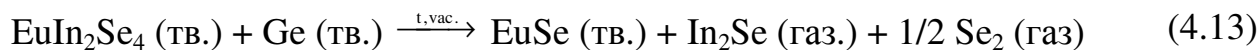


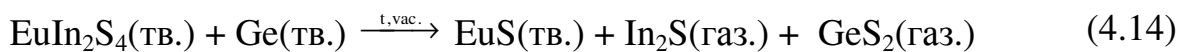
Рисунок 4.17 – ІЧ спектри пропускання систем: а – Ge-EuIn₂S₄-; б – Ge-EuIn₂Se₄-: 1 – халькогенід; 2 – композит; 3 – залишок після випаровування

Більш пологий вигляд спектра побічно відображає факт наноструктурування в композиті. ІЧ спектр залишку після термічного випаровування у вакуумі композиту системи Ge-EuIn₂Se₄ зберігає риси подібності з таким для вихідного композиту, однак, з істотним ослабленням інтенсивності смуги коливань зв'язків In-Se. Крім того, практично повністю втрачається характерна для композиту осциляція спектральної кривої. Швидше за все, такі зміни обумовлені розкладанням EuIn₂Se₄ і подальшим випаровуванням її більш легкого компонента, In₂Se₃ за схемою [32]:



У випадку системи Ge-EuIn₂S₄ характер ІЧ спектрів помітно відрізняється від описаного вище. Смуга валентних коливань зв'язків In-S в даному випадку зсунута в область великих хвильових чисел (245 ÷ 400 см⁻¹) у порівнянні з областю валентних коливань зв'язків In-Se в силу описаних вище причин (велика жорсткість і менша приведена маса осцилятора), а також розщеплена на

більше число піків. Слід зазначити, що інтенсивність смуги поглинання композиту, як і в попередньому випадку, значно (~ в 2 рази) нижча в порівнянні з такою для індивідуального складного халькогеніду (рис.4.17, а), причому і в тому, і в іншому випадку спостерігається осциляція спектральних кривих. ІЧ спектр залишку композиту після його випаровування в вакуумі різко відрізняється від описаних вище, а саме: поряд з "залишками" смуги валентних коливань зв'язків In-S, з'являється нова смуга поглинання в діапазоні 500-350 cm^{-1} зі слабо розділеними піками. Деякі з них, зокрема, $\tilde{\nu} = 362$ і 386 cm^{-1} близькі за положенням до таких для GeS_2 [129]. На спектральній кривій помітно посилюється характерна для наноструктурованих систем осциляція в області хвильових чисел 1000-500 cm^{-1} . Скоріш за усе, ці факти є відображенням іншого характеру термічного випаровування композиту $\text{Ge-EuIn}_2\text{S}_4$ у вакуумі в порівнянні з описаною раніше системою. Можливо, це має місце через значно більшу термічну міцність GeS_2 в порівнянні з GeSe_2 і, навпаки, меншій міцності GeS відносно GeSe , значення ΔH_{298}° яких становлять -155 і -63, -70 і -84 кДж/моль, відповідно [30, 32, 43]. Тому, випаровування композиту $\text{Ge-EuIn}_2\text{S}_4$ слід описати схемою:



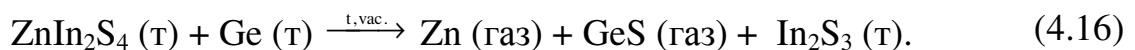
Скоріш за усе, через меншу леткість GeS_2 (в порівнянні з In_2S) він частково зберігається в залишку, чому сприяє його зв'язування з EuS в складний сульфід за схемою [145]:



ІЧ спектр композиту $\text{Ge-ZnIn}_2\text{S}_4$ практично ідентичний такому для Ge-ZnS з тією різницею, що інтенсивність слабо структурованої смуги поглинання з мінімумом при 303 cm^{-1} для першого з них є значно меншою. Слід також відзначити наявність на його спектральній кривій характерної осциляції, що є властивим наноструктурованим системам. Віддалену схожість з композитом $\text{Ge-EuIn}_2\text{S}_4$ надає наявність ІЧ спектру композиту $\text{Ge-ZnIn}_2\text{S}_4$ плеча

при хвильових числах 342-347 см^{-1} , якому відповідав би чіткий пік поглинання при 345 см^{-1} в ІЧ спектрі європійвмісного композиту. Можливо, настільки слабка структурованість ІЧ спектру композиту $\text{Ge-ZnIn}_2\text{S}_4$ обумовлена більш високим рівнем кристалічної структури його халькогенідного компонента (гексагональна сингонія) у порівнянні з такою для EuIn_2S_4 (ромбічна сингонія). Відсутність даних про залишок після випаровування композиту $\text{Ge-ZnIn}_2\text{S}_4$ не дозволяє однозначно судити про механізм CVD-процесу. Деяку інформацію про це дають оціночні величини відносної леткості цього і двох інших композитів. Це питання буде обговорюватися в наступному розділі.

Певна різниця в леткості двох останніх композитів легко пояснюється різною термічною міцністю і леткістю продуктів CVD-процесу (див. вище). Різка відмінність леткості ZnIn_2S_4 від такої для EuIn_2S_4 , скоріш за усе, обумовлено зовсім іншим хімізмом CVD-процесу першого з них. В даному випадку, очевидно, він здійснюється переважно за рахунок розкладання ZnIn_2S_4 і подальшого випаровування компонентів CVD-композиту, ZnS і Ge :



Можливою причиною зміни механізму CVD-процесу, скоріш за усе, є помітно більш висока термічна міцність In_2S_3 в порівнянні з такою для ZnS (значення ΔH_{298}° становлять, відповідно, -14 і -96 кДж/моль на один зв'язок метал – Сульфур) [30, 43]. В той же час, в EuIn_2S_4 співвідношення енергій зв'язків є прямо протилежним (-142 і -212 кДж / моль зв'язків In-S і Eu-S, відповідно) [30, 43, 146].

Системи $\text{Ge-YbIn}_2\text{S}_4$, $\text{Ge-YbIn}_2\text{Se}_4$, $\text{Ge-YbYb}_2\text{S}_4$. Спектри дифузного відбиття CVD-композитів зазначених систем в УФ, видимому та ІЧ діапазонах спектру представлені на рис.4.18. В УФ діапазоні чітко проявляється смуга поглинання Германію (поблизу 400 нм) і халькогеніда (~ 250 нм). Інтенсивні смуги переносу заряду халькоген - метал займають практично весь видимий діапазон, причому, заміна Сульфуру на Селен призводить до значного

батохромного зсуву таким чином, що "хвіст" простягається далеко в ІЧ діапазон. В ІЧ діапазоні спектра смуга переносу заряду перекривається зі смугою, що відповідає за розрив зв'язків Германій - Германій поблизу 1600 нм (остання майже не проявляється в разі композиту $\text{Ge-YbIn}_2\text{Se}_4$). Спостережувана картина узгоджується з наявними в даний час уявленнями про співвідношення енергій зв'язків Yb-S(Se) , In-S(Se) і Ge-Ge .

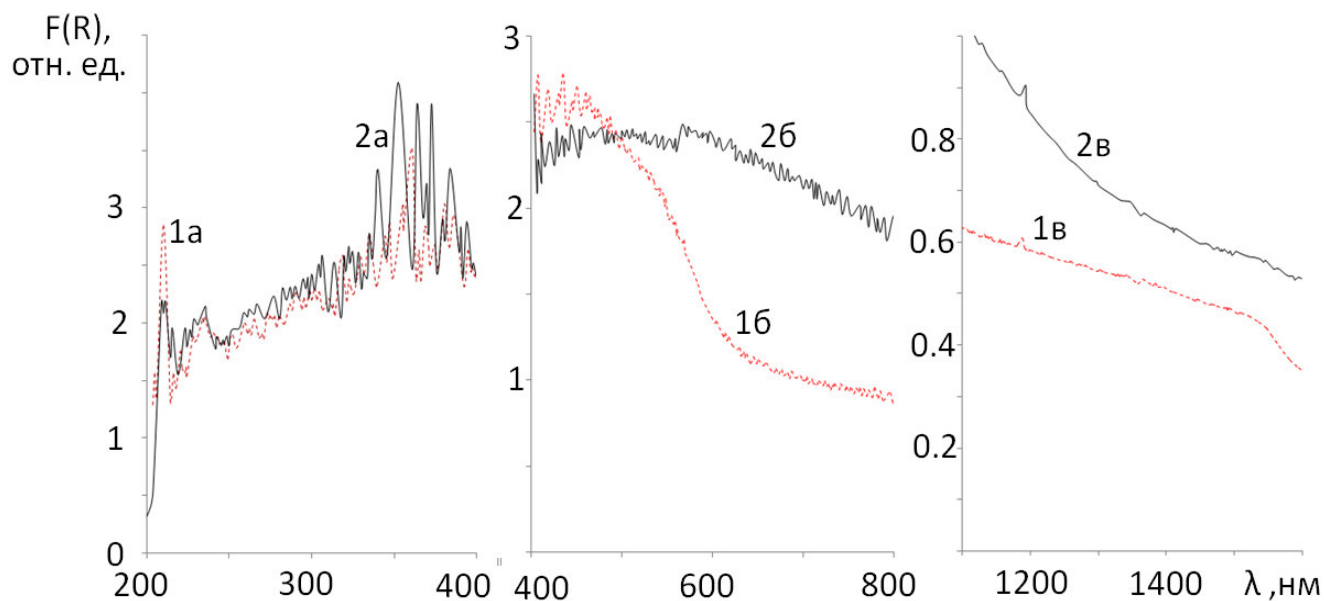


Рисунок 4.18 – Спектри дифузного відбиття в УФ (*a*), видимому (*б*) і ближньому ІЧ (*в*) діапазонах спектру композитів: 1 – $\text{Ge-YbIn}_2\text{S}_4$, 2 – $\text{Ge-YbIn}_2\text{Se}_4$

В ІЧ спектрах пропускання (рис.4.19) зразків CVD-композитів, крім слабких смуг валентних коливань сорбованої H_2O ($\sim 3470 \text{ cm}^{-1}$), проявляється смуга валентних коливань SO_4 -груп при 1358 cm^{-1} .

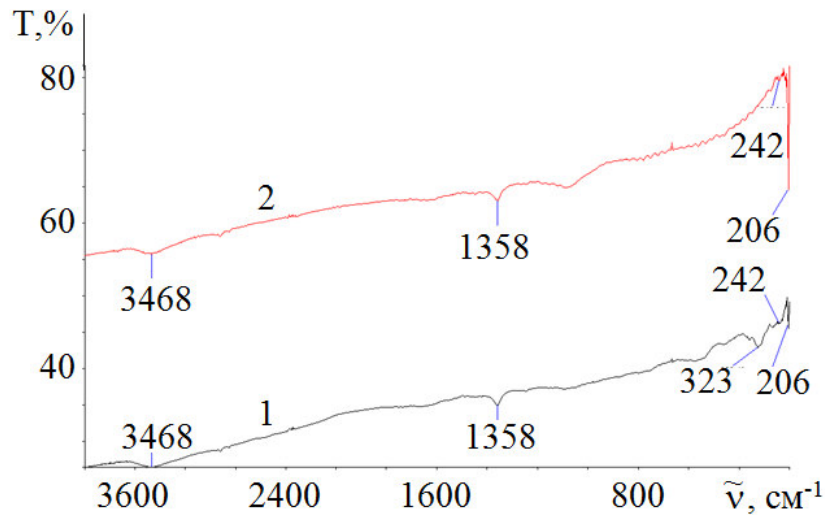
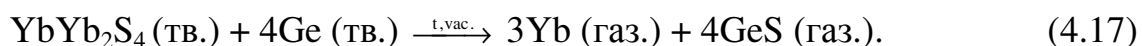


Рисунок 4.19 – ІЧ спектри пропускання композитів: 1 – Ge-YbIn₂S₄, 2 – Ge-YbIn₂Se₄

Смугу власних коливань решітки YbIn₂Se₄ важко розрізнити в області хвильових чисел 200-250см⁻¹. В той же час, для композиту складу Ge-YbIn₂S₄ власні решіткові коливання досить чітко виражені в діапазоні хвильових чисел 320-330 см⁻¹. Широка смуга у випадку композиту Ge-YbIn₂S₄ в області хвильових чисел 400 и 500 см⁻¹, напевно, належить оксосульфідним домішкам (Yb₂O₂S). Слід також відзначити наявність осциляції, характерної для ІЧ спектрів наноструктурованих систем, що є властиві композиту Ge-YbIn₂Se₄, в низькочастотному діапазоні (менше 1000 см⁻¹). Іншою його особливістю є досить високе значення пропускання і вельми слабка залежність від довжини хвилі (хвильового числа), що також є властивим наноструктурованим системам [147]. Можливо, цей факт є свідченням досить вираженої взаємодії між складовими даного CVD-композиту вже в твердофазному стані.

Відсутність даних про залишки після випаровування композитів Ge-YbIn₂Se₄ не дозволяє однозначно судити про механізм CVD-процесів при їх термічному випаровуванні у вакуумі. Деяку інформацію про це дають оціночні величини відносної леткості композитів. Низька леткість композиту, очевидно, зумовлена високими значеннями енергії зв'язків Yb(III)-S і Yb(II)-S, що обумовлює слабку здатність до взаємодії між складовими композиту за схемою:



Цього не спостерігається в разі композитів типу Германій - Ітербій - Індієва халькошпінель. Для них умовна леткість є у десятки разів вищою, ніж для композиту Ge-Yb₃S₄. Слід зазначити, що аніонна заміна S на Se в ітербієвій халькошпінелі призводить до помітного (майже в 2 рази) збільшення леткості композиту. Найімовірніше, в разі індієвмісних композитів леткість обумовлена взаємодією германію переважно з аніонною частиною халькошпінелі за схемою:



Оскільки зв'язки In-Se є менш міцними в порівнянні з такими для In-S, взаємодія Германію з селенідом Індію має відбуватися легше, ніж із сульфідом [30, 107].

4.5 Системи Германій-оксид Германію (Стануму) [116, 147–149]

Як слід було б очікувати, композити типу Германій - оксид металу за своїми властивостями мають помітно відрізнятися від аналогічних композитів на основі халькогенідів металів. Це обумовлено зовсім іншим співвідношенням значень термічної стійкості GeO₂ і GeO, з одного боку, і GeX₂, і GeX (X - S, Se) – з іншого. Оскільки міцність зв'язків Ge-O в GeO₂ є помітно вищою за такі у Ge-O, остання зі зазначених сполук є термодинамічно нестійкою у твердому стані. Тому GeO схильний до диспропорціонування у твердому стані [1] з

утворенням нанокompозиту, що складається, скоріш за усе, з наночастинок германію в матриці склоподібного GeO_2 (див. розд. 1.5). У разі оксидів Стануму картина є дещо іншою. Міцність зв'язків Sn-O в SnO_2 і SnO приблизно однакова; тому диспропорціонування SnO за аналогічним для GeO механізмом при низьких температурах практично не здійснюється. У той же час, і GeO, і SnO є термодинамічно цілком стійкими в газуватому стані, хоча леткість першого з них є значно вищою. Це обумовлює деякі відмінності процесів взаємодії і випаровування композитів Ge- GeO_2 і Ge- SnO_2 .

Система GeO- GeO_2 . Оскільки GeO, як зазначалося вище, являє собою нанокompозит, необхідно було вивчити спектральні характеристики як індивідуальної речовини, так і системи Ge- GeO_2 . ІЧ спектральні характеристики зразків GeO - як вихідного матеріалу, (рис.4.20, крива 1), так і продукту його термообробки (рис.4.20, крива 2) - володіють деякими загальними особливостями.

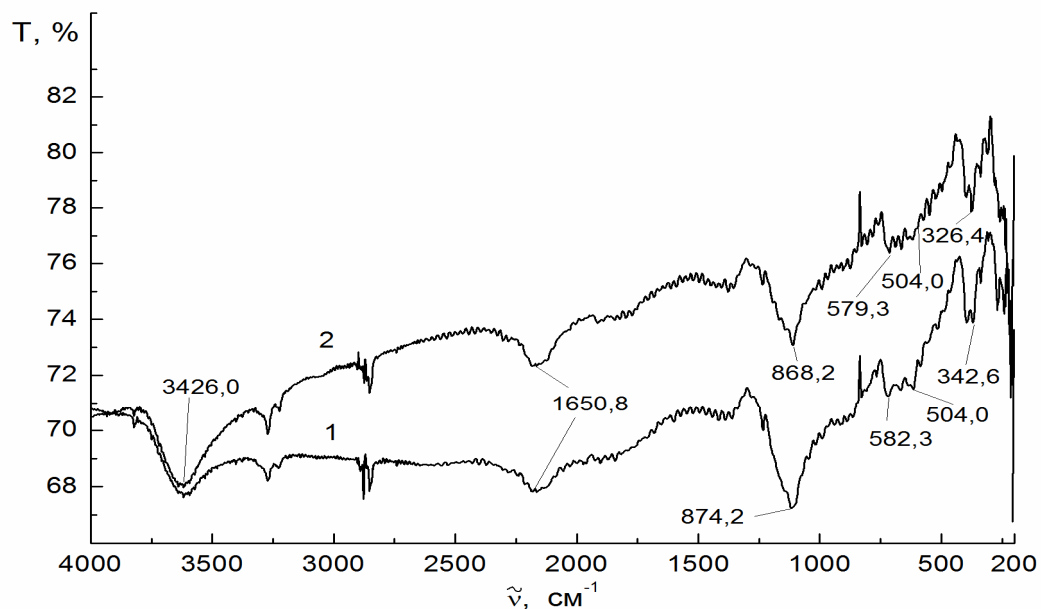


Рисунок 4.20 – ІЧ спектри пропускання зразків GeO: 1- вихідний препарат, 2 - зразок, прожарений при 700°C впродовж 1 год.

Вони проявляють слабку залежність пропускання від хвильового числа, і практично у всьому діапазоні, особливо, в інтервалі хвильових чисел 2000-200

cm^{-1} - періодичну осциляцію з кроком $\Delta\tilde{\nu}=20-24$ і $19-21$ cm^{-1} , відповідно. При цьому спостерігається значне розширення як смуг коливань H_2O , так і основних смуг решіткових коливань Ge - O в області $1000-300$ cm^{-1} . Як випливає з табл.4.18, високотемпературна обробка призводить до суттєвого зменшення інтенсивності основних смуг (а отже, до їх розширенню), а також до їх помітного батохромного зсуву, очевидно, через посилення нанодисперсного характеру GeO. Механізм цього явища поки що не цілком ясний.

Для підтвердження впливу наноструктурування на виникнення характерних осциляцій в ІЧ спектрі, нами проведено моделювання на зразках CeO_2 різної дисперсності [116]. Було встановлено, що описані вище осциляції з періодом $\Delta\tilde{\nu}=28-32$ cm^{-1} для GeO спостерігаються і для нанорозмірних частинок CeO_2 при їх розмірі близько 20 нм і практично відсутні для частинок з розміром 2-3 нм. Однією з можливих причин виникнення осциляції в ІЧ спектрі є накладення обертально-коливальних рухів слабо пов'язаних наночастинок в мікропорожнинах матриці (CsI) нанокompозиту, яким є досліджуваний зразок. Очевидно, зі зростанням до мікроскопічних розмірів або зменшенням до нижніх меж нанорозмірних розмірів співвідношення факторів не сприяє виникненню даної картини.

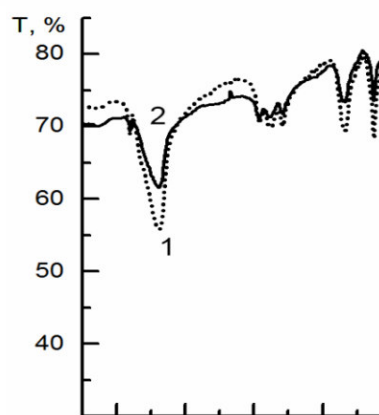


Рисунок 4.21 – ІЧ спектри пропускання зразків системи GeO–GeO₂:

1 - механічна суміш, 2 - зразок, прожарений при 700°C протягом 1 год.

Можливо, що при підвищенні температури до 700°C відбувається випаровування нанокompозиту Ge (нанокрист.) - GeO_2 (скло), яким є по суті GeO [1], з подальшою конденсацією наноструктур GeO з меншим розміром наночастинок при охолодженні зразка.

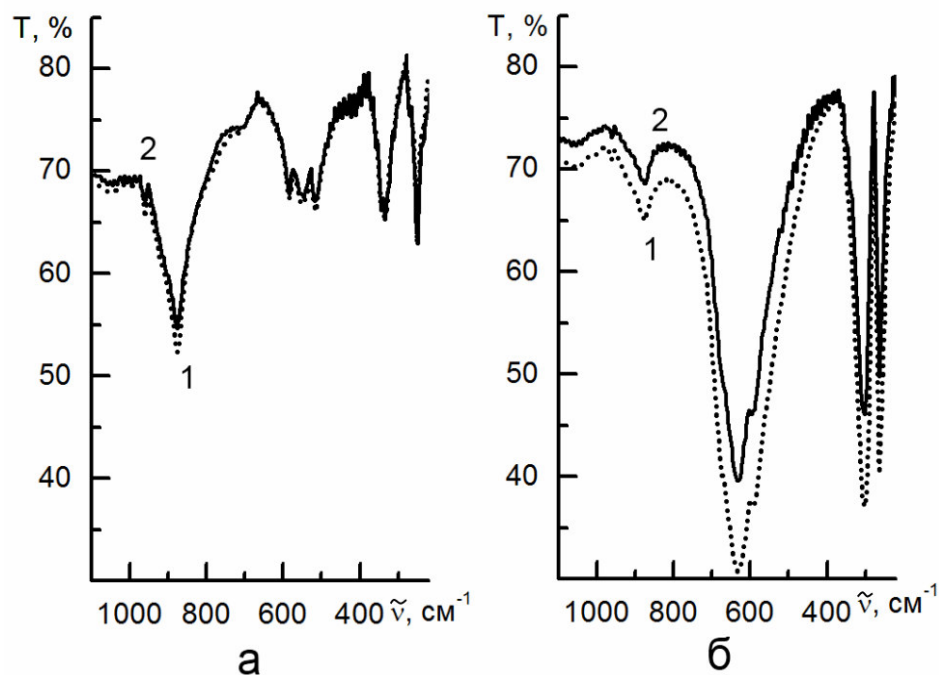
Зворотна картина спостерігається в системі GeO- GeO_2 . Для вихідної механічної суміші (рис. 4.21.) Зберігаються зазначені вище ознаки наноструктурування в ІЧ спектрах, включаючи наявність періодичної осциляції в діапазоні хвильових чисел $1000\text{-}200\text{ см}^{-1}$. Відмінністю є наявність вузьких смуг коливань Ge-O, властивих, очевидно, полікристалічному GeO_2 гексагональної модифікації [1]. Прожарювання призводить до різкого (в ~ 2 рази) зменшення інтенсивності зазначених смуг і загальної прозорості матеріалу, причому майже повністю зникає описане вище явище осциляції спектральних кривих. Цьому можна дати наступне пояснення. При прожарюванні, можливо, відбувається взаємодія GeO з GeO_2 з утворенням твердого розчину або навіть сполуки типу $\text{GeO} \cdot \text{GeO}_2$ [1].

Таблиця 4.3 – Положення і відносна інтенсивність характеристичних смуг поглинання в ІЧ діапазонах спектрів систем GeO–GeO₂ і Ge–GeO₂(SnO₂)

Зразок	Хвильове число, см ⁻¹							
GeO (вихідний препарат)	958,1	874,2		579,3	543,1	507,0	323,4	248,2
	сл.	сп.		сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
GeO, прожарений при 700°C	961,5	868,2		579,3	540,1	510,0	326,4	245,2
впродовж 1 год.	сл.	сп.		сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
механічна суміш порошків GeO–GeO ₂	961,0	873,7		586,7	548,4	516,3	335,2	251,1
	сл.	с.		сп.	сп.	сп.	с.	с.
механічна суміш GeO–GeO ₂ , прожарена при 700°C впродовж 1 год.	960,8	880,7		586,2	554,4	517,1	335,0	252,0
	сл.	с.		сп.	сп.	сп.	сп.	сп.
механічна суміш порошків Ge–GeO ₂	960,9	876,0		585,6	551,4	518,4	336,1	251,3
	сп.	с.		с.	с.	с.	с.	с.
механічна суміш GeO–GeO ₂ , прожарена при 700°C впродовж 1 год.	960,5	876,8		585,1	547,3	516,8	336,1	251,3
	сп.	с.		с.	с.	с.	с.	с.
механічна суміш порошків Ge–SnO ₂	961,5	875,0	632,0	596,5			302,5	264,5
	сл.	сп.	с.	с.			с.	с.
механічна суміш Ge–SnO ₂ , прожарена при 700°C впродовж 1 год.	961,5	873,0	631,6	596,5			302,9	264,7
	сл.	сп.	с.	с.			с.	с.
Примітка: с. - сильний, сл. - слабкий, сп. - середній.								

Це має призводити до майже повного знищення наноструктури GeO і зменшення вмісту полікристалічної фази GeO₂. Через хімічну взаємодію також має помітно зменшуватися леткість GeO або його складових.

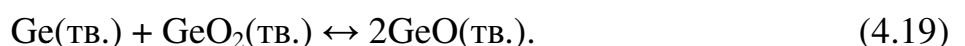
При розгляді ІЧ спектрів системи Ge- GeO₂ (рис.4.22, а) помітне зростання прозорості зразка, а також поява характерної осциляції в процесі термообробки механічної суміші.



1 – механічна суміш, 2 - зразок, прожарений при 700°C протягом 1 год.

Рисунок 4.22 – ІЧ спектри пропускання зразків систем Ge–GeO₂ (а) та Ge–SnO₂ (б)

Крім того, спостерігається помітне батохромне зміщення характеристичних смуг решіткових коливань зв'язків Ge-O (табл.4.4). Це свідчить на користь виникнення певної кількості наноструктурованого GeO за можливою схемою:



Судячи з незначної зміни в ІЧ спектрах прожареного зразка в порівнянні з вихідною механічною сумішшю, рівновагу зазначеної реакції помітно зміщено вліво. Термодинамічний розрахунок за даними [30] дає значення $\Delta H^\circ_{r 298} \approx +$

70 кДж / моль, тобто реакція в твердому стані є ендотермічною і, очевидно, стає можливою тільки при переході GeO в газуватий стан (в умовах високих температур і глибокого вакууму) .

Аналогічна картина спостерігається для ІЧ спектрів системи Ge-SnO₂ (рис.4.22, б). У них помітно наявність як для механічної суміші, так і для прожареного зразка, крім характерних смуг решіткових коливань зв'язків Sn-O [129], смуг, властивих зв'язкам Ge-O. Прожарювання зразка даної системи призводить до більш суттєвих змін в ІЧ спектрах (табл.4.3), ніж в разі системи Ge-GeO₂. Це можна пояснити наступним чином: як і у випадку системи Ge-GeO₂, відбувається взаємодія компонентів за схемою:



причому, очевидно, вона розпочинається ще під час механічного перетирання суміші, тобто ще до прожарювання (в ІЧ спектрах Ge згадана смуга відсутня). Термодинамічний розрахунок реакції за даними [30] дає значення $\Delta H^\circ_{r298} \approx + 40$ кДж/моль, тобто реакція є термодинамічно більш імовірною, ніж в системі Ge- GeO₂.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено характер взаємодії в CVD - композиті системи Ge-ZnSe і висловлено припущення про його перспективності як матеріалу для далекого ІЧ діапазону спектра з високим показником заломлення.
2. Показано, що за своїм фазовим складом зразок еквімолярної складу системи Германій - халькогенід Стибію після термообробки стає рентгеноаморфним. Встановлено наявність взаємодії між компонентами системи, що підтверджується даними спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ спектроскопії пропускання. Висунуто припущення про можливість використання зразків системи Ge-Sb₂S₃ в якості плівкоутворюючого матеріалу з CVD - механізмом випаровування.

3. Показано вплив оксигенвмісних домішок в матеріалі Цинк сульфіді на ширину області його оптичної прозорості та намічені шляхи і способи їх усунення. Встановлено можливість повного сульфуровування оксидних домішок в ZnS послідовною термообробкою Sb_2S_3 і відгонкою за допомогою Ge. Повнота процесу підтверджено даними РФА, ІЧ спектроскопії і спектроскопії дифузного відбиття.
4. Виявлено перебіг процесів часткового диспропорціонування в системах Германій-халькогеніди Європію і подальшого їх окиснення в ході підготовки композиту в середовищі повітря; утворювані при цьому продукти реакції - ортогерманати Європія (III) є слабо леткими і, скоріш за все, мають мало впливати на процеси термічного випаровування композиту у вакуумі.
5. В композитах на основі систем $Ge - MIn_2X_4$, де M - Zn, Mn, Eu(II), Yb(II), X - S, Se при катіонній заміні на важчий аналог, також, як і при переході від сульфошпінелей до селеношпінелей спостерігаються характерні зміни спектрів дифузного відбиття і ІЧ спектрів пропускання. Зокрема, відбувається зсув смуг поглинання в ІЧ спектрах у довгохвильовий діапазон і навіть їх повне зникнення. Вплив Германію, в основному, позначається на інтенсивності смуг поглинання в УФ діапазоні пропорційно його масовому вмісту.
6. Встановлено перебіг процесів наноструктурування для систем Германій - монооксид Германію - діоксид Германію (Стануму). Проведено порівняння даних систем з модельною системою нанорозмірного діоксиду Церію. Показано, що високотемпературна обробка системи $GeO-GeO_2$ призводить до суттєвого зменшення інтенсивності основних смуг (а, отже, до їх розширенню), а також до їх помітного батохромного зсуву, очевидно, через посилення нанодисперсного характеру GeO .

5. Застосування синтезованих CVD-композитів як плівкоутворюючих матеріалів для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра [104,105, 107, 109, 114–136, 139, 140, 147, 150]

Покриття з синтезованих і досліджених плівкоутворюючих матеріалів на основі CVD-композитів випробувані шляхом термічного випаровування у вакуумі (в основному, резистивний варіант). Вони наносилися на підкладки з різних матеріалів і форми. Досліджено їх оптичні властивості (спектри пропускання і відбиття з метою визначення меж області прозорості і показника заломлення), коефіцієнта розсіювання, адгезії до підкладки і механічної міцності.

5.1 Покриття на основі композитів Германій-селенід Цинку

Система Ge-ZnSe. Спектральні криві пропускання (рис. 5.1, крива 1) і відбиття (рис. 5.1, крива 2) свідчать про досить високу однорідність тонкоплівкових покриттів, отриманих з композиту Ge-ZnSe.

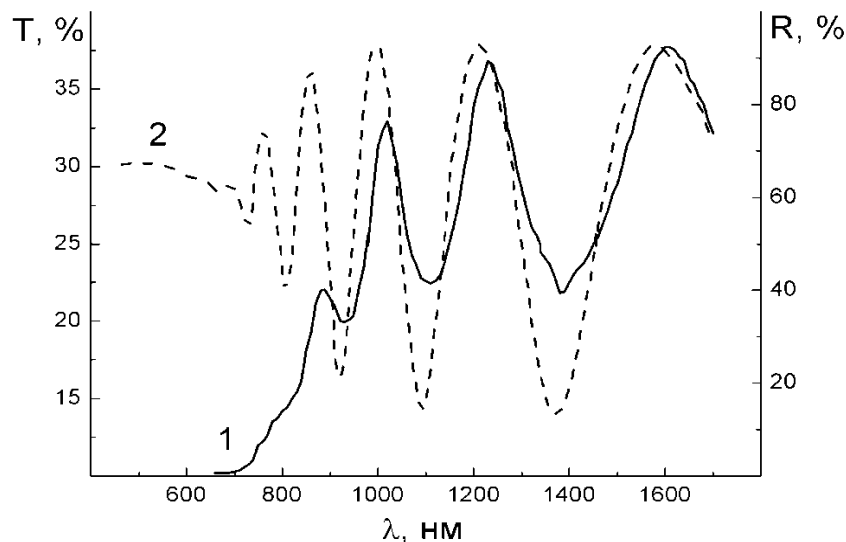


Рисунок 5.1 – Спектри пропускання (1) і відбиття (2) тонкоплівкових покриттів з композиту Ge-ZnSe на плоскопаралельній і клиноподібній пластинах зі скла К8, відповідно

Короткохвильова межа (~ 700 нм) пропускання плівок лежить в проміжку значень між такою для покриттів з ZnSe [151] і Ge [5] і зміщена в довгохвильовій діапазон щодо покриття з композиту Ge-ZnS [57]. Останній факт свідчить на користь зростання показника заломлення (n) в тонкоплівкових покриттях з Ge-ZnSe в порівнянні з таким для покриття з Ge-ZnS відповідно до відомого правила Мосса [152]:

$$\frac{E_{g,1}}{E_{g,2}} = \frac{n_2^4}{n_1^4}. \quad (5.1)$$

Дійсно, як впливає із залежності $n = f(\lambda)$ (рис. 5.2), значення показника заломлення становлять 3.02 - 3.08 (різко зростаючи до значення 3.3 в діапазоні довжин хвиль 2000-1000 нм), тоді як для плівки з Ge-ZnS значення n при $\lambda > 1000$ нм є істотно нижчим за 3.0 (~ 2.9).

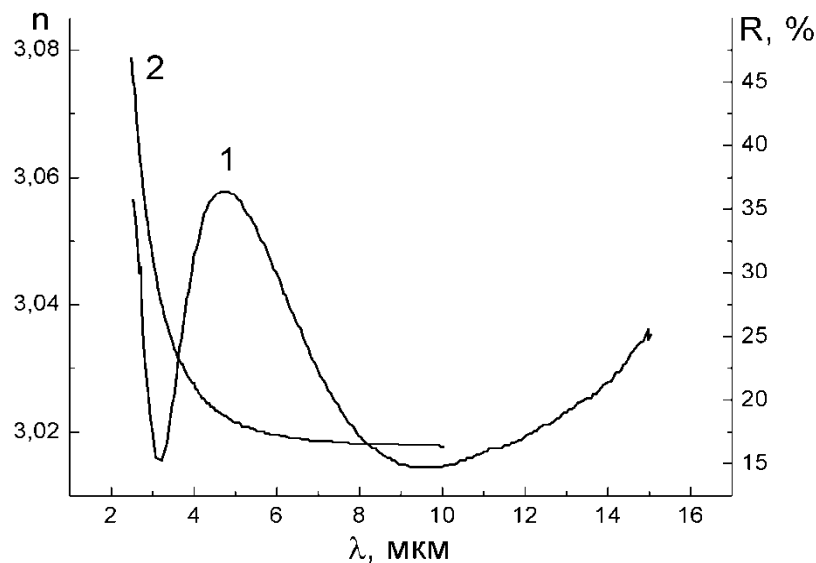


Рисунок 5.2 – Спектр відбиття (1) і дисперсія показника заломлення (2) тонкоплівкового покриття з композиту Ge-ZnSe, нанесеного на клиноподібну пластину з германію

Коефіцієнт світлорозсіювання на підкладці з кварцового скла при 630 нм становить близько $5 \cdot 10^{-2}\%$, а механічна міцність (10000 обертів, тобто група 0) є значно вищою за таку для покриттів з ZnSe (або ZnS). Спектральна характеристика пропускання (рис. 5.3) покриття з композиту Ge-ZnSe на підкладці з германію вказує на його прозорість до 16.5-17.0 мкм. Довгохвильова межа, очевидно, зумовлена поглинанням оксидною плівкою (GeO_2) на поверхні основного покриття, отриманого з композиту.

Експериментальні результати підтверджують наявність певних особливостей випаровування в вакуумі композиту Ge-ZnSe, виявлених в разі аналогічної системи Ge-ZnS. Очевидно, при конденсації пари композиту на підкладці відбувається наноструктурування через її високу швидкість.

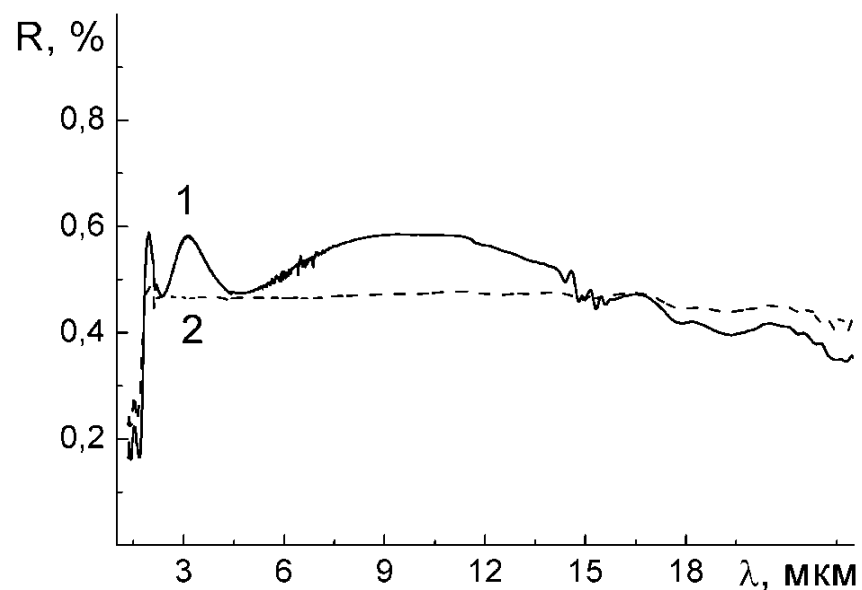


Рисунок 5.3 – Спектр пропускання підкладки з тонкоплівковим покриттям з композиту Ge-ZnSe (1) і підкладки з германію (2) у вигляді плоскопаралельної пластини

5.2 Покриття на основі композитів Германій - халькогеніди Індію (Стибію)

Система $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$. Відомо, що сульфід Стибію досить широко застосовується в інтерференційній оптиці [84], однак цьому перешкоджає його вельми низька механічна міцність. Тому його застосовують в якості проміжного шару або «закривають» ззовні захисним покриттям.

Криві пропускання тонкоплівкових покриттів, отриманих із зразків системи $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$ на підкладці з кварцу в різних режимах (рис. 5.4, а), дуже схожі між собою за зовнішнім виглядом.

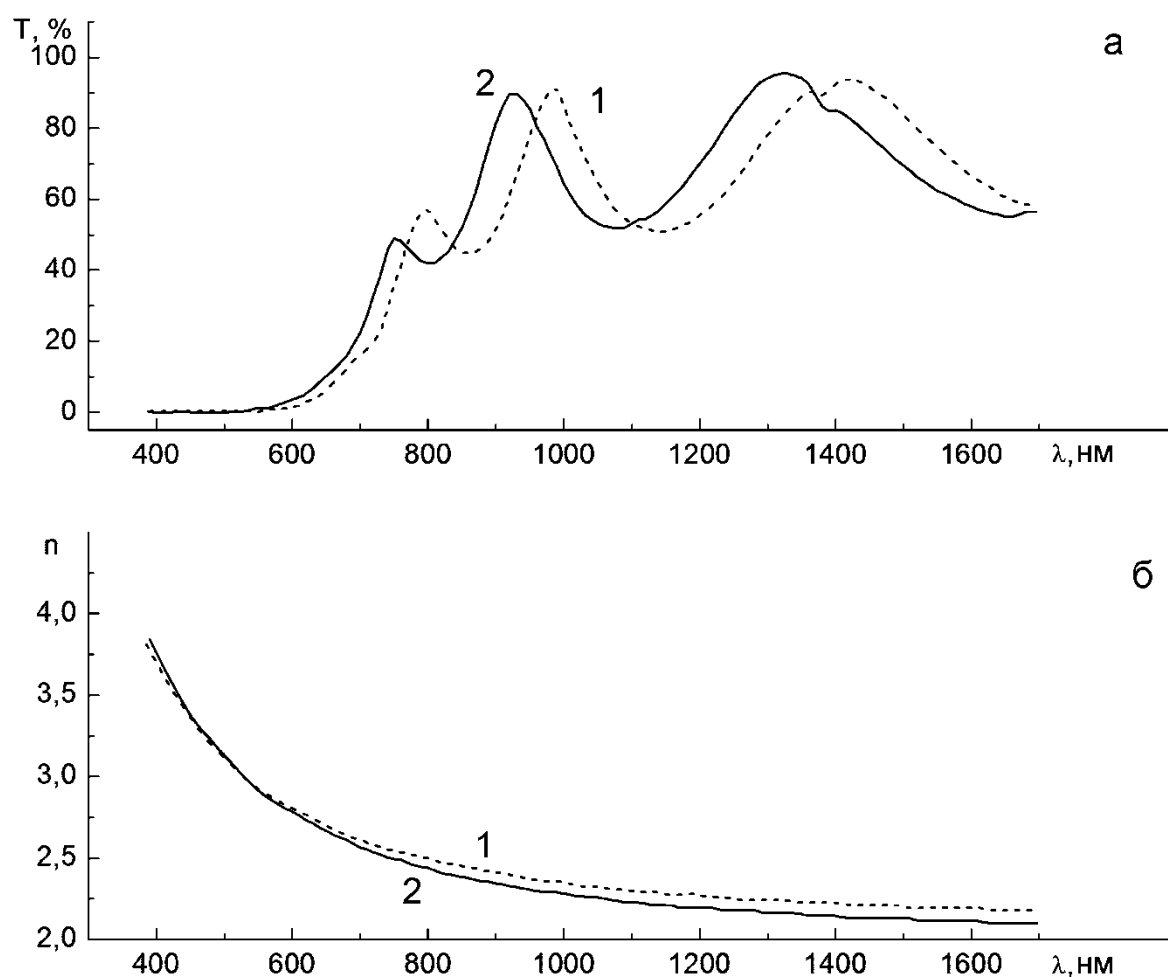


Рисунок 5.4 – Криві пропускання (а) і дисперсії показника заломлення (б) покриттів, отриманих із зразків системи $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$: 1 – $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$, холодна підкладка; 2 – $\text{Ge-Sb}_2\text{S}_3$, нагріта (140°C) підкладка

Ймовірно, розтягнутість кривої для покриття на холодній підкладці, очевидно, викликана її меншою товщиною (табл. 5.1), в той час як дещо більша амплітуда свідчить про дещо вищий показник заломлення. Значення E_g покриттів, оцінене з кривих пропускання (~ 1.9 eV), є істотно вищим за такий для вихідних матеріалів (Sb_2S_3 , Ge- Sb_2S_3). У той же час криві дисперсії (залежності показника заломлення від довжини хвилі) для обох покриттів (рис. 5.4, б) майже цілком ідентичні (крива для покриття на холодній підкладці розташована трохи вище), що, мабуть, пов'язано з близькістю покриттів за складом.

Дійсно, їх оптичні властивості - показник заломлення і коефіцієнт розсіювання - дуже близькі один до одного (табл. 5.1).

Таблиця 5.2 – Оптичні і експлуатаційні параметри покриттів отриманих із зразків системи Ge- Sb_2S_3

Зразок	Фізична товщина	Показник заломлення, n ($\lambda=550$ nm)	Коефіцієнт розсіювання ($\lambda=630$ nm), %	Неоднорідність, %	Механічна міцність, оборотів (група)
Sb_2S_3	–	3,0	–	–	1000 (4)
Sb_2S_3 – Ge, холодна підкладка	515	2,80	0,025	-1,63	2000 (1-2)
Sb_2S_3 – Ge, нагріта (140°C) підкладка	631	2,78	0,026	1,99	4000-4500 (0)

Підігрів підкладки дозволяє додатково підвищити зазначену характеристику без істотної зміни оптичних параметрів (правда, при цьому істотно змінюється неоднорідність показника заломлення аж до зміни знака на протилежний).

Причина цього явища поки неясна. Можливо, воно пов'язане з вторинним випаровуванням (відбиттям) найбільш леткого компонента, SbS з підкладки. Значне ж поліпшення механічної міцності покриття, можливо, зумовлено диспропорціонуванням компонентів з утворенням наночастинок Ge в склоподібній матриці. У той же час, абсолютно різної є неоднорідність покриттів (градієнт показника заломлення) по товщині і механічна міцність. Так, за останнім параметром покриття потрапляють навіть в різні за номенклатурою групи (1-2 і 0, тобто покриття, нанесене на холодну підкладку, є не дуже міцним, а друге, на нагрітій підкладці відноситься до категорії дуже міцних). Судячи з усього, перше з них у приповерхневому шарі збагачене сульфідом Стибію, а друге, навпаки, GeS , що і призводить, швидше за все, до істотної зміни експлуатаційних характеристик. У будь-якому випадку, обидва покриття істотно перевершують за механічною міцністю традиційний матеріал, Sb_2S_3 (табл. 5.1), хоча і дещо поступається йому за значенням показника заломлення. Таким чином, увведення добавки Ge до Sb_2S_3 істотно покращує параметри (особливо механічну міцність) покриття.

Системи $Ge-In_2Se_3$, $Ge-Sb_2Se_3$. З табл.5.3, швидкість конденсації, а, виходячи з цього, і леткість композиту $Ge-Sb_2Se_3$ значно (майже в 2 рази) вища в порівнянні з такою для композиту $Ge-In_2Se_3$, що обумовлено різницею в термічній міцності відповідних халькогенідів. Крім того, реакція при конденсації парів останнього з композитів, скоріше за все, є цілком зворотною до такого при його випаровуванні, що зовсім не є очевидним для композиту $Ge-Sb_2Se_3$; в останньому випадку можливе зберігання частини компонентів парової фази ($GeSe$, $SbSe$) і на підкладці.

Таблиця 5.3 – Режими випаровування композитів і оптичні та експлуатаційні властивості покриттів на основі систем Германій - селенід металу

Система	Режим випаровування		l, нм	f · 10 ²	n(λ=940нм)	λ ₁ , нм	Адгезія	P _{мех.} , об. (група)
	I, А	τ, хв.						
Ge-In ₂ Se ₃	65	10	513	1,21	3,45	830	+	>8000 (0)
Ge-Sb ₂ Se ₃	110	2	493	2,02	3,66	890	+	7000 (0)

Примітки: l - фізична величина; f • - умовна леткість;
P_{мех.} – механічна міцність

Внаслідок цього оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих з обох композитів, повинні мати відчутні відмінності. Дійсно, як видно з кривих пропускання покриттів (рис.5.5), область прозорості покриття, отриманого з композиту Ge-Sb₂Se₃, суттєво (на ~60 нм) зміщена в довгохвильовий діапазон в порівнянні з покриттям складу Ge-In₂Se₃ (табл. 5.3).

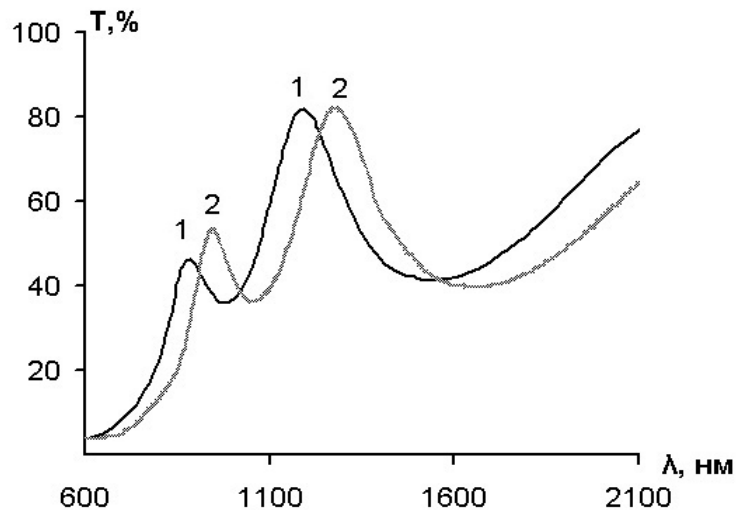


Рисунок 5.5 – Електронні спектри пропускання тонкоплівкових покриттів на підкладках з кварцу, отриманих з композитів:

1 – Ge-In₂Se₃; 2 – Ge-Sb₂Se₃

Відповідно до відомого правила Мосса [152], слід очікувати, що показник заломлення (n) останнього має бути помітно нижчим, що і спостерігається насправді (табл.5.3). В цілому, значення n для покриттів, отриманих з обох композитів, істотно перевищують 3.0, що представляє інтерес для ІЧ оптики. У той же час, досить несподівано величина n є значно меншою за таку для покриттів з $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, хоча покриття з композитів, безсумнівно, містять в своєму складі Германій, що володіє досить високими значеннями показника заломлення ($n \geq 4.0$). Причина спостережуваного явища, можливо, полягає в утворенні деяких сполук між компонентами в покритті, і, головне, у наноструктуруванні самого покриття. Останнє має проявлятися в різкому підвищенні механічної міцності покриттів в порівнянні з традиційними халькогенідними покриттями, що, дійсно, має місце (табл. 5.3)

5.3 Покриття на основі очищеного сульфїду Цинку

Продукт, отриманий сульфїдування з ZnO за допомогою Sb_2S_3 (зразок 2) і ZnS , очищений від домішок ZnO таким же чином (зразок 3), мають найнижчу механічну міцність. Причина даного явища полягає, швидше за все, в залишковій присутності сульфуруючого агента Sb_2S_3 , який утворює механічно "слабкий" шар між покриттям ZnS і підкладкою.

Таблиця 5.2 – Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих шляхом термічного випаровування у вакуумі зразків системи ZnS (ZnO)-Sb₂S₃-Ge

Номер зразка (див. табл.5.1) див.розділ 4.3.	Фізична товщина, d, nm	Коефіцієнт заломлення, n / λ, нм	Коефіцієнт розсіювання, σ, %	Механічна міцність, обертів / група
1	667		0,26	6500/0
2	975	2,43/550		2000/2
3	1198	2,36/550	0,10	1500/3
5	631	2,78/550	0,026	4500/0
6	712	2,32/551	0,03	30000/0
7**	651		0,55	5500/0
8	527	3,17/750	0,68	15000/0
Ge-ZnS(ZnO) (СВС продукт)	726		0,10	2000/2 (10000/0*)
* Одиничний випадок, ** випарник був пошкоджений в процесі роботи				

Покриття, отримані з матеріалів, які були ретельно очищені від домішок як ZnO, так і сульфуруючої добавки Sb₂S₃ (зразки 4, 6), показують дуже високу механічну міцність (особливо, отримані з зразка 6) і низький коефіцієнт розсіювання. Хоча значення механічної міцності і оптичної прозорості покриттів кілька зменшуються під дією добавки германію для очищеного зразка ZnS (зразок 8), вони досить високі навіть порівняно з аналогічними покриттями для композиту на основі ZnS (продукт СВС). Навіть покриття, отримане з композиту Ge-ZnO (зразок 7), має досить високі

оптичні та експлуатаційні властивості, хоча технологічність зразка для резистивного випаровування є вельми сумнівною (випарник було пошкоджено під час процесу). При цьому значення показника заломлення покриттів (табл.5.2), в загальному, слабо залежать від ступеня очищення вихідних компонентів композитів.

Ефективність застосування запропонованих високочистих композитів на основі сульфиду Цинку продемонстровано на прикладі використання даного матеріалу при нанесенні покриття антиблику. Нами було розроблено і нанесено багатошарову систему, що складається з шарів, що чергуються, різної товщини очищеного сульфиду Цинку і тонких шарів металевого Хрому, яка отримала назву "чорний хром".

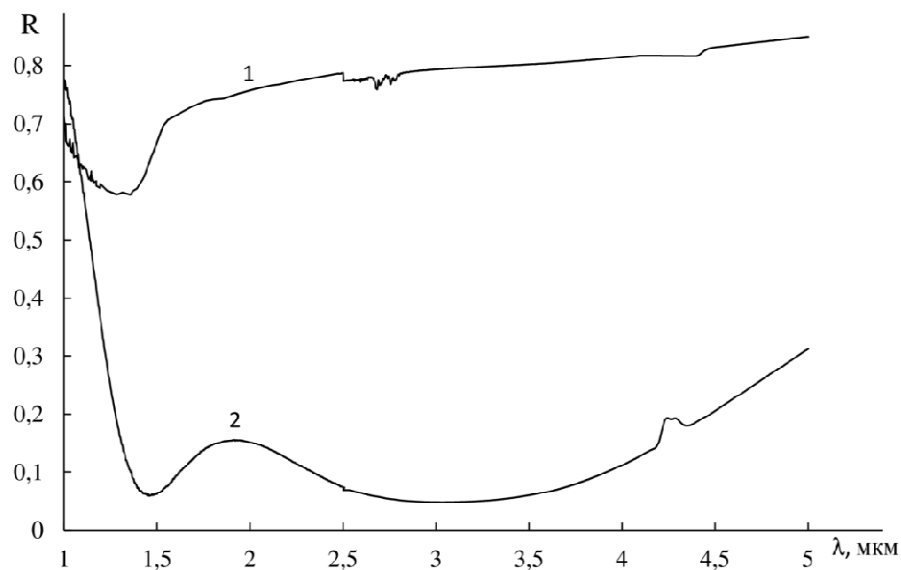


Рисунок 5.6 - Електронні спектри відбиття хромовою підкладкою без покриття (крива 1) і з нанесеним покриттям "чорний хром" (крива 2).

Як видно з рис.5.6, запропоноване покриття антиблику значно зменшує відбиття від підкладки (до рівня менше 10%) в широкому інтервалі довжин хвиль - від 2,5 до 4,0 мкм, що дозволяє використовувати запропоновану систему в різноманітних оптичних пристроях. За рахунок використання сульфіду Цинку, очищеного за допомогою раніше описаної методики, система "чорний хром" відноситься до вищої, нульової групи міцності, що допускає застосування даного виробу в якості покриття зовнішніх оптичних елементів в системах, розрахованих на ближній ІЧ діапазон спектра. На даний виріб отримано патент України на корисну модель [150].

5.4 Покриття на основі систем Германій-халькогеніди Європію (халькошпінелі)

Спектри пропускання тонкоплівкових покриттів на підкладках з кварцу (рис.5.6), отриманих термічним випаровуванням у вакуумі композитів Ge-EuS і Ge-EuSe, помітно відрізняються один від одного, в першу чергу, за інтенсивністю піків. Це пов'язано з істотною відмінністю значень короткохвильової межі (λ_1) областей прозорості, які становлять, відповідно, 695 і 620 нм. Таким чином, можна відзначити дві особливості: по-перше, збереження співвідношення значень λ_1 , характерного для індивідуальних халькогенідів Європію; по-друге, істотний гіпсохромний зсув λ_1 у покритті порівняно з вихідними халькогенідами в полікристалічному стані. При цьому не слід забувати про роль другого компонента, Германію, який в тонкоплівковому стані має значення $\lambda_1 \approx 970$ нм [5]. Однією з можливих причин цього може бути наноструктурний характер покриттів з проявом відповідного квантово-розмірного ефекту [121].

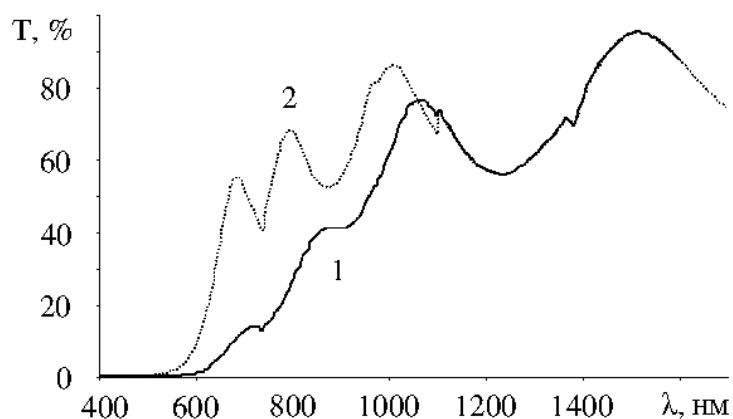


Рисунок 5.7 – Спектри пропускання покриттів з композитів на підкладках з кварцу: 1 – Ge-EuS; 2 – Ge-EuSe

Спектри пропускання покриттів на підкладках з германію (рис.5.8) виявляють деякі загальні риси і відмінності для різних композитів.

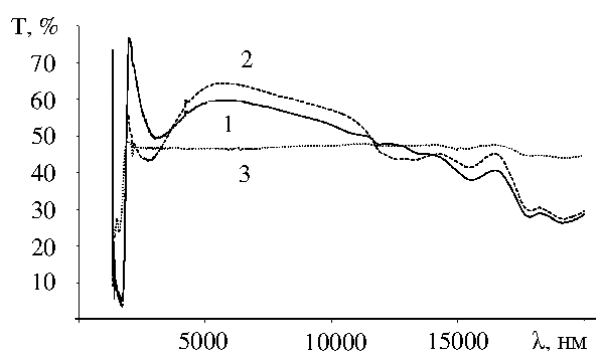


Рисунок 5.8 –ІЧ спектри пропускання покриттів з композитів на підкладках з германію: 1 – Ge-EuS ; 2 – Ge-EuSe, 3 – підкладка з Ge без покриття

Так, обидві спектральні криві покриттів з композитів перетинають криву пропускання підкладки при довжині хвилі близько 12-13 мкм. У той же час, максимальний ступінь просвітлення (зменшення відбиття підкладки) при $\lambda \approx 6$ мкм становить 13 і 17%, відповідно, для покриттів з композитів Ge-EuS і Ge-EuSe. Це свідчить на користь помітної різниці в показниках заломлення покриттів. Справа в тому, що оптимальне співвідношення, яке визначає

максимальний ефект просвітлюючого покриття для підкладки, виражається рівнянням:

$$n_1 = n_{\text{coat.}} = \sqrt{n_{\text{subst.}}} , \quad (5.2)$$

де $n_{\text{coat.}}$, $n_{\text{subst.}}$ – показники заломлення, відповідно, покриття і підкладки при умові, що $n_{\text{subst.}} > n_{\text{coat.}}$. Оскільки $n_{\text{Ge}} \approx 4,01$ при $\lambda \approx 6$ мкм [3], оптимальне значення n для покриття має становити $\sim 2,0$. Відомо, що значення n для халькогенідів металів істотно перевищують 2, отже найбільший ефект просвітлення повинен проявляти покриття зі значенням n , якомога меншим (тобто ближче до 2).

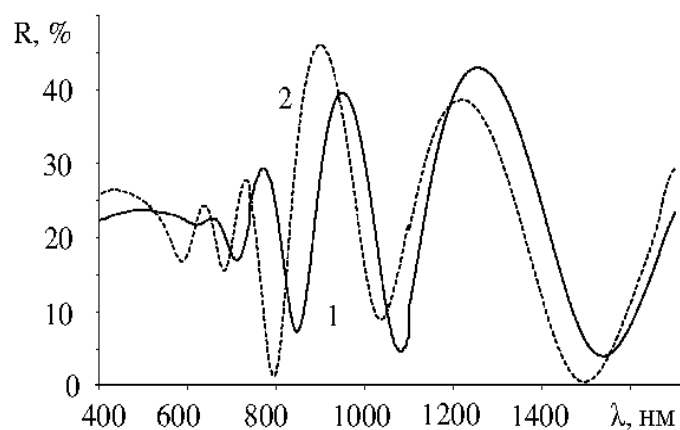


Рисунок 5.9 – Спектри відбиття покриттів з композитів на клиноподібних підкладках з германію: 1 – Ge-EuS; 2 – Ge-EuSe

Це припущення підтверджується прямим визначенням зазначеної величини з кривих відбиття покриттів на клиноподібних пластинах з германію (рис.5.9). Порівняння згаданих спектральних кривих вказує на явну неоднорідність покриття з композиту Ge-EuSe. Значення показників заломлення покриттів є досить близькими (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Характеристики покриттів, отриманих із композитів Ge-EuX

Склад ПОМ	t, °C	d, нм	n (λ= 6 мкм)	s (λ=630 нм), %	H, %	A	M, об. (група)
Ge-EuSe	140	535	2,60	0,1	2,54	витримує	2000 (2)
Ge-EuS	140	561	2,68	0,05	0,035	витримує	8000 (0)

Примітки: t - температура підкладки; d - фізична товщина; n - показник заломлення; s - коефіцієнт розсіювання; H - неоднорідність; A - протирання серветкою зі спиртом; M - механічна міцність (згідно з ОСТ-1901-85 оцінюється за кількістю обертів на стирання, яке витримує покриття при випробуванні на приладі СМ-55).

Щоб з'ясувати, чому спостерігається така істотна різниця в значеннях λ_1 покриттів, слід згадати відоме правило Мосса [152], що пов'язує ці два параметри:

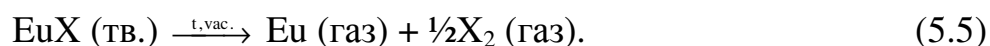
$$\lambda_1 / \lambda'_1 = (n_1 / n'_1)^4. \quad (5.3)$$

Розраховані значення лівої і правої частин рівняння (5.3) складають 1.12 і 1.13, відповідно, тобто задовільно узгоджуються між собою.

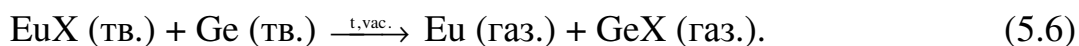
Оптична неоднорідність, а отже, і коефіцієнт розсіювання значно вища для покриття, отриманого з композиту Ge-EuS в порівнянні з таким для покриття з композиту Ge-EuSe. Те ж стосується експлуатаційних характеристик, зокрема, механічної міцності (олем.5.3). Покриття з композиту Ge-EuS має значно вищу механічну міцність (групи 0) в порівнянні з відносно неміцним покриттям з композиту Ge-EuSe. Таким чином, спостерігається певна кореляція в зміні оптичних і експлуатаційних властивостей, з одного боку, і складу композиту - з іншого. Відповідно,

аніонна заміна S на Se в складі халькогенідів Європію як компонента композиту не дуже добре позначається на властивостях одержуваного покриття.

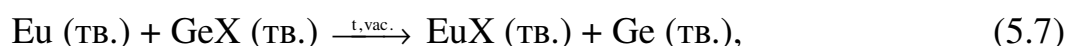
Халькогеніди Європію випаровуються в вакуумі за двома схемами:



Оскільки сполука EuSe є міцнішою, ніж EuS (ентальпії утворення, а отже, і розкладання, складають, відповідно, 455 і 424 кДж / моль [146]), то конгруентний (без розкладання) механізм випаровування першої із сполук є більш виражений, ніж для другої. Очевидно, для сульфїду Європію (через меншу термічну стійкість), характерним, очевидно, є випаровування з розкладанням. При термічному випаровуванні композиту Ge-EuX, скоріш за усе, відбуваються ті ж процеси, що і в системах Ge-ZnX, а саме, реалізується CVD- механізм випаровування:



Оскільки EuSe термічно міцніше, ніж EuS, а GeSe, навпаки, є менш міцним, ніж GeS (ентальпії утворення останніх двох сполук становить, відповідно, -69 [131] і -42 кДж / моль [32]), то CVD- процес для сульфїду Європію повинен бути значно більш вираженим. Таким чином, композит Ge-EuS здатний випаровуватися ефективніше, з великим вмістом германію в парі, ніж композит Ge-EuSe. При конденсації пари на підкладці має відбуватися зворотний процес:



причому, як правило, германій утворює нанорозмірну (рентгеноаморфну) структуру в покритті [5], що забезпечує останньому підвищену міцність і прозорість. Таким чином, можливо, саме через більший вміст наноструктурного германію в покритті з композиту Ge-EuS воно виявляє

суттєво вищі оптичні та експлуатаційні параметри в порівнянні з покриттям з композиту Ge-EuSe. Цим же можна пояснити дещо несподіваний батохромний зсув λ_1 і більш високе значення показника заломлення першого з них. Зазначене явище цілком відрізняється від того, що спостерігається для покриттів, отриманих із складних халькогенідів Європію (II), тобто EuIn_2S_4 і EuIn_2Se_4 [153].

Системи Ge-MnIn₂S₄, Ge-ZnIn₂S₄, Ge-EuIn₂S₄, Ge-EuIn₂Se₄. Результати термічного випаровування і вимірювання характеристик тонкоплівкових покриттів з окремих компонентів і композиту системи Ge-MnIn₂S₄ представлені в таблиці 5.4.

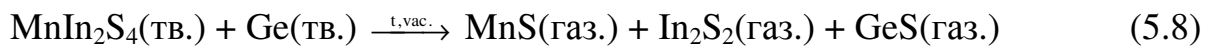
Таблиця 5.4 – Зіставлення оптичних і експлуатаційних параметрів покриттів, отриманих з окремих компонентів і CVD - композиту на основі системи Ge - MnIn₂S₄

Склад матеріалу	Показник заломлення (λ)	Коефіцієнт розсіювання (%)	Адгезія	Механічна міцність, оборотів до стирання	Група міцності
Ge	3.5÷4.5 (900-2500 нм)	0.03-0.3 (900-1500 нм)	+	<3000	1÷0
MnIn ₂ S ₄	2.5÷3.0	0.04-0.05	+	4000	0
Ge-MnIn ₂ S ₄	3.11 (1000 нм)	–	+	6000	0

Як свідчать дані, наведені в таблиці, деякі з параметрів тонкоплівкових покриттів, наприклад, показник заломлення, логічно вписуються в певну

послідовність. Так, значення n композиту є проміжним між таким для компонентів, тобто Германію та сульфошпінелі. Менш прогнозовано значення оптичних втрат через поглинання і розсіяння світла. Що стосується експлуатаційних параметрів, особливо, механічної міцності покриттів, їх зміна зі складом матеріалу є далекою від адитивності. Дійсно, значення міцності покриття для композиту є істотно вищою за таку для покриттів з окремих компонентів.

Це явище цілком укладається в запропонований нами CVD-механізм випаровування композиту:



і його конденсації на підкладці. Оскільки пересичення пари при конденсації в даному випадку вище, ніж при аналогічному процесі для MnIn_2S_4 (зв'язок Ge-S є значно коротшим, ніж S-S [30]), можна припустити більшою мірою наноструктурування в покриттях на основі CVD-композиту. Дійсно, як показують дані РФА, в останньому випадку отримане покриття є рентгеноаморфним на відміну від змішаної, аморфно-кристалічної структури покриття з індивідуальної сульфошпінелі (див. вище).

Спектри пропускання тонкоплівкових покриттів, отриманих термічним випаровуванням CVD-композитів складу Ge-халькошпінелі Zn і Eu (II), представлені на рис.5.9.

Спектральні характеристики виявляють характерний для інтерференційної картини вид з чергуються мінімумами і максимумами в ближньому ІЧ діапазоні спектра. Тонкоплівкові покриття є практично непрозорими при $\lambda < 600$ нм. Значення короткохвильової межі (λ_1) області прозорості, оціненої за точками перегину спектральних кривих в області, в якій вже відсутня інтерференційна картина, лежать в діапазоні 700-800 нм, закономірно зміщуючись в довгохвильовий діапазон (рис.5.10, табл.5.4

див.розділ 4)) при катіонній ($Zn \rightarrow Eu$) і аніонній ($S \rightarrow Se$) заміні в халькошпінелі на важчий аналог.

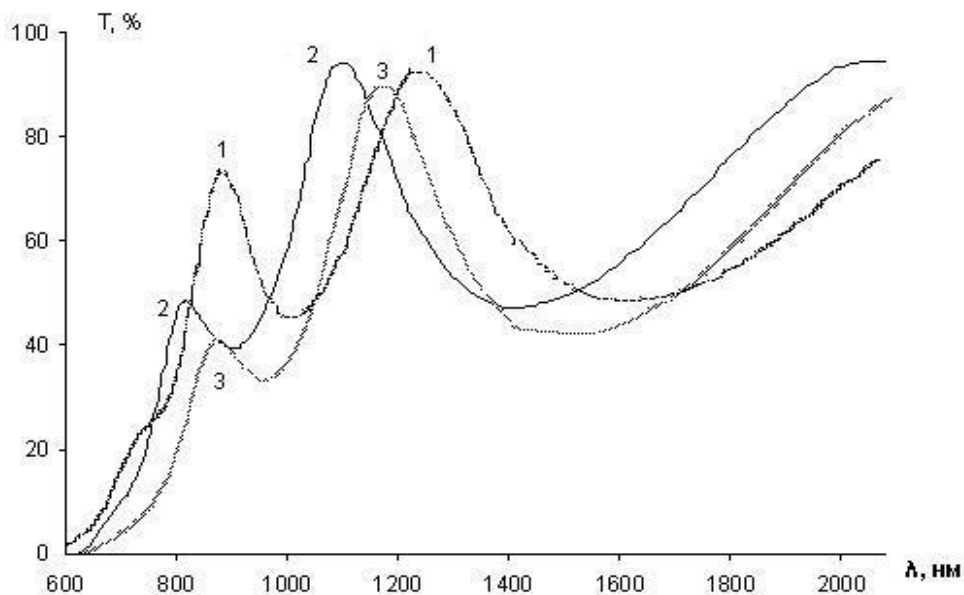


Рисунок 5.10 – Електронні спектри пропускання тонкоплівкових покриттів на підкладках з кварцу, отримані з композитів: 1 – $Ge-ZnIn_2S_4$; 2 – $Ge-EuIn_2S_4$; 3 – $Ge-EuIn_2Se_4$

Однак, вплив заміни, особливо катіонної, в даному випадку не є настільки значним, як в разі покриттів, отриманих з чистих халькошпінелей [154].

З даних, представлених в табл.5.5 випливає, що значення показника заломлення покриттів (n) зростає симбатно величині λ_1 , тобто значення n збільшується в тому ж ряду халькошпінелей, що якісно відповідає правилу Мосса [152]. При цьому його значення є набагато вищим у порівнянні з таким для покриттів з чистих халькошпінелей; це свідчить про наявність в покритті, крім компонентів шпінелі, також матеріалу зі значно вищим показником заломлення, а саме, нанокристалічного германію, значення n якого становлять 4.6 і більше в досліджуваному спектральному діапазоні [5]. Що стосується експлуатаційних властивостей (кліматична стійкість і

механічна міцність), то вони цілком задовольняють вимоги, що пред'являються до халькогенідними покриттям [155]. Особливо високу механічну міцність відрізняється покриття, отримане випаровуванням композиту Ge-EuIn₂S₄, яке практично не піддається стиранню при стандартних випробуваннях. У природі такого явища ще належить розібратися при проведенні подальших досліджень мікроструктури покриттів.

Таблиця 5.5 – Режими випаровування композитів і оптичні та експлуатаційні властивості покриттів на основі систем Германій – халькошпінель

Система	Режим випаровування		Фізична товщина, нм	Умовна легкість, $f \cdot 10^4$	N ($\lambda = 860 / 940$ нм)	λ_1 , нм	Адгезія	Механічна міцність, об. (група)
	I, А	τ , хв						
Ge-ZnIn ₂ S ₄	80	6	425	110	3.06 / 2.99	720	+	2000 (2)
Ge-EuIn ₂ S ₄	90	47	338	8.9	3.46 / 3.38	770	+	> 20000 (0)
Ge-EuIn ₂ Se ₄	80	30	347	18.1	3.70 / 3.59	820	+	9000 (0)

Системи Ge-Yb₃S₄, Ge-YbIn₂S₄, Ge-YbIn₂Se₄. Отримані з композитів Германій - Ітербієва халькошпінель тонкоплівкові покриття практично непрозорі у видимому діапазоні. З даних, представлених у табл.5.6 випливає, що значення показника заломлення (n) найменші для покриття, отриманого випаровуванням композиту Ge-Yb₃S₄; можливо, це обумовлено незначною

товщиною самого покриття, при якій в найбільшій мірі може спостерігатися явище наноструктурування і, відповідно, "блакитний" зсув короткохвильової межі області прозорості.

Таблиця 5.6 – Режим випаровування композитів і оптичні та експлуатаційні властивості покриттів на кварцовій підкладці на основі систем Германій – Ітербієва халькошпінель

Система	Режим випаровування		d, нм	f · 10 ²	n (λ=1000нм)	Адгезія	P _{мех.} , об. (група)
	I, А	τ, хв.					
Ge-Yb ₃ S ₄	110	9	30	3.0	2.36	+	3500 (0)
Ge-YbIn ₂ S ₄	105	6	121	59.6	2.94	+	4000 (0)
Ge-YbIn ₂ Se ₄	90	4	361	104.3	3.18	+	4000 (0)
Примітка: температура підкладки - 100 ° С; в - фізична товщина; f • - умовна леткість; P _{мех.} – механічна міцність							

Що стосується покриттів, отриманих з інших компонентів, Ge-YbIn₂S₄ і Ge-YbIn₂Se₄, для них стає помітним істотне зростання n при аніонній заміні S на Se у халькошпінелі. При цьому, його значення є помітно вищим у порівнянні з таким для покриттів з чистих халькошпінелей, що свідчить про наявність в покритті, крім компонентів шпінелі, також матеріалу зі значно вищим показником заломлення, а саме, нанокристалічного германію, значення n якого складають 4.6 і більше в досліджуваному спектральному діапазоні [5].

Значення експлуатаційних характеристик покриттів цілком задовільні: хороша адгезія до підкладки і висока механічна міцність (на рівні групи 0) вказують на перспективність вивчених композитів для застосування в інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

5.5 Покриття на основі композитів Германій-оксид Германію (-Стануму)

Для композитів систем Ge-GeO₂ (SnO₂) слід очікувати певної різниці у поведінці при їх термічному випаровуванні у вакуумі. Так, здавалося б, GeO повинен випаровуватися при нижчій температурі (менша сила струму при нагріванні випарника), ніж зразок GeO-GeO₂, що і насправді має місце, хоча різниця є не дуже значною. Звідси випливає, що швидкість випаровування, а отже і швидкість конденсації плівок із зазначених матеріалів має бути високою. Це має позначатися на оптичних і експлуатаційних параметрах тонкоплівкових покриттів. Дійсно, для зазначених систем вдається отримати покриття досить великої товщини, а сам процес нанесення покриттів відрізняється стабільністю (табл.5.7).

Відповідні криві пропускання дуже схожі один на одного і виявляють характерну для покриттів інтерференційну картину з кількома мінімумами і максимумами (ріс.5.11, крива 1), що свідчить про досить значну товщину покриття.

Таблиця 5.7 – Оптичні і експлуатаційні параметри покриттів, отриманих з композитів систем GeO–GeO₂ и Ge–GeO₂(-SnO₂)

Зразок	Фізична товщина, нм	Показник заломлення, n (λ=550нм)	Адгезія	Механічна міцність, оборотів (група)
GeO (вихідний препарат)	1308	2.33	+	1000 (4)
Композит GeO–GeO ₂	1302	2.31	+	1500 (3)
Композит Ge–GeO ₂	205	2.22 (λ=1600нм)	+	4000 (0)
Композит Ge–SnO ₂	387	2.11 (λ=1800нм)	+	4000 (0)

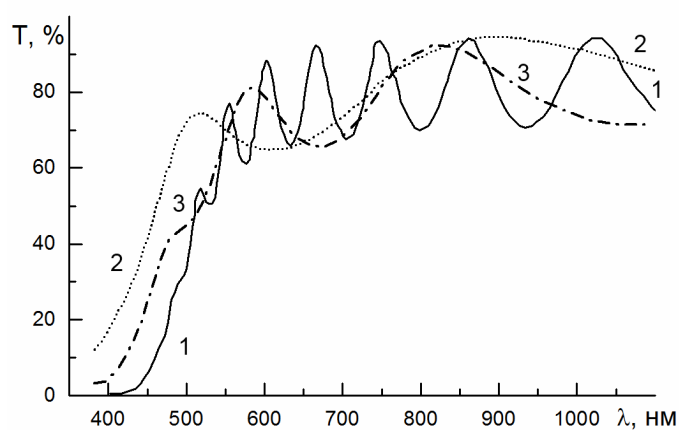


Рисунок 5.11 – Спектри пропускання покриттів, отриманих із зразків систем:

1 – GeO (GeO–GeO₂); 2 – Ge–GeO₂; 3 – Ge–SnO₂

При цьому процес випаровування зразків систем Ge-GeO₂ і Ge-SnO₂ був нестабільним і відбувався при більш високих температурах (і, відповідно, великих значеннях струму нагріву), що в підсумку призвело до перегорання контактів випарника. Тому товщина отриманих в цьому випадку покриттів виявилася значно нижчою, ніж у попередніх зразків (табл.5.7). Підтвердженням цьому є криві пропускання, що містять лише 1-2 максимуму, і ті вельми розмитих (рис.5.11, криві 2,3). Розраховані з кривих відбиття значення показника заломлення покриттів становлять 2.1-2.3 в залежності від довжини хвилі. На жаль, оцінити значення коефіцієнта розсіювання не вдалося через значну неоднорідність покриттів як за поверхнею, так і за товщиною.

Всі покриття мають задовільну адгезію до підкладки (табл.5.7). Що стосується механічної міцності, то вона є істотно різною для покриттів, отриманих зі зразків систем GeO-GeO₂, з одного боку, і Ge-MO₂ (M-Ge, Sn) – з іншого. Так, якщо перші з них мають незадовільну механічну міцність (група 3-4), то другі цілком вписуються в групу 0. Ця різниця, очевидно, пов'язано з дуже різною швидкістю випаровування і нанесення покриттів: при високій швидкості конденсації, швидше за все, утворюється покриття з GeO склоподібного типу, в той час, як при незначній швидкості в разі систем Ge-GeO₂ і Ge-SnO₂ - покриття з наноструктурованого композиту. Це відкриває перспективу для подальшого вдосконалення матеріалів на основі досліджених систем і відповідних технологічних процесів.

Висновки до розділу 5

1. Проведено випробування досліджуваних систем методом термічного випаровування у вакуумі. Представлено оптичні характеристики отриманих покриттів. Розраховані показники заломлення, фізична товщина і встановлено їх механічну міцність.

2. Встановлено взаємозв'язок особливостей процесів випаровування композитів з характеристиками тонкоплівкових покриттів, отриманих на їх основі.

3. Отримані значення експлуатаційних характеристик покриттів цілком задовільні: хороша адгезія до підкладки і висока механічна міцність покриттів на основі більшості досліджених систем типу Германій-халькогенід (оксид) металу вказують на перспективність CVD-композитів для застосування у інтерференційній оптиці ІЧ діапазону спектра.

ВИСНОВКИ

Встановлено загальні закономірності взаємодії у CVD-композитах складу германій – халькогенід (оксид) металу II-V групи, що полягають в утворенні 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 нанокompозитів із високими оптичними й експлуатаційними параметрами.

1. Проведено спрямований пошук халькогенідів та оксидів деяких металів (цинку, індію, стибію, германію, стануму, 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 відповідних 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 видиме 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, Zn_2GeO_4 у системі Ge-ZnO або Eu_2GeS_4 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 ОСТЗ-1901-85 до покриття групи 0) характеристиками. На його основі створено світлопоглинальне покриття нового типу для ближнього ІЧ діапазону спектра.

Список використаних джерел

1. Тананаев И. В. Химия германия [Текст] / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт.– М. : Химия, 1967. – 452 с.
2. Давыдов В. И. Германий [Текст] / В. И. Давыдов. – М. : Metallurgiya, 1964. – 137 с.
3. Технологические лазеры: Справочник: в 2 т. Т.2 / Г.А.Абильситов, В.Г.Гонтарь, А.А.Колпаков [и др.] Под общ. ред. Г.А.Абильситова, М.: Машиностроение, 1991.– Т.2.– 544 с.
4. In situ studies of optical, structural and electrical properties of films evaporated and annealed in UHV / P. Višcor, R. Cattell, R. P. Ferrier, A. D. Yoffe // Proc. Sixth Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond, Leningrad, November 18-24, 1975. Structure and properties of non-crystalline semiconductors (Ed. B.T. Kolomoets). L.: Nauka, 1976.– P.58–61
5. Zinchenko V. F. Structural and Spectral Features of Germanium – Based Interference Optics for Infrared Range of Spectrum [Текст] / V. F. Zinchenko, V. P. Sobol, O. V. Sviridova // Physics and chemistry of solid state. – 2012. – V. 13, No 1. – P. 197 – 200.
6. Шамшин Д. Л. Химия [Текст] : учеб. пособие / Д. Л. Шамшин. – М. : Высшая школа, 1980. – 319 с.
7. Некрасов Б. В. Основы общей химии [Текст] : в 2 т. Т.2 / Б. В. Некрасов.– М. : Химия, 1973. – 656 с.
8. Самсонов Г. В. Германиды [Текст] / Г. В. Самсонов, В. Н. Бондарев. – М. : Metallurgiya, 1968. – 220 с.
9. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия [Текст] / В. А. Назаренко.– М. : Наука, 1973. – 264 с.
10. Немилов С. В. Оптическое материаловедение. Оптические стекла [Текст] / С.В. Немилов. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.
11. Андреев Н. Е. Производство германия [Текст] / Н. Е. Андреев. – 3-е изд. – М. : Metallurgiya, 1970. – 92 с.
12. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов [Текст] / А.Я. Нашельский. – М. : Metallurgiya, 1982. – 312 с.

13. Химия и технология редких и рассеянных элементов [Текст]: учеб. пособие [для студ. хим.-технол. спец. вузов] / под ред. К. А. Большакова ; И. В. Шахно, З. Н. Шевцова, П. И. Федоров, С. С. Коровин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1976. – Ч. II. – 360 с.
14. Химическая энциклопедия [Текст] / редкол. : И. Л. Кнунянц [и др.]. — М. : Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — 623 с.
15. Справочник химика [Текст] / редкол. : Б. П. Никольский [и др.]. — 3-е изд., испр. — Л. : Химия, 1971. — Т. 2. — 1168 с.
16. Рипан Р. Неорганическая химия [Текст] / Р. Рипан, И. Четяну. – М. : Мир, 1971. – Т. 1. Химия металлов. – 560 с.
17. Красюк Б. А. Полупроводники – германий и кремний [Текст] / Б. А. Красюк, А. И. Грибов. – М. : Metallurgizdat, 1961. – 266 с.
18. Цюнь-Хуа Л. Исследования некоторых физико-химических свойств халькогенидов германия [Электронный ресурс] : автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Лю Цюнь Хуа ; МГУ им. М. В. Ломоносова, 1963. – 12 с. – Режим доступа : http://www.library.univ.kiev.ua/ukr/elcat/new/detail.php3?doc_id=853311
19. Пчелина Е. А. Олово, свинец [Текст] : метод. руков. к лаб. раб. / сост. : Е. А. Пчелина. – Великий Новгород : НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2006. – 17 с. – Режим доступа : http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/133/48133/23847?p_page=1
20. Jarzebski Z. M. Physical Properties of SnO₂ Materials: I. Preparation and Defect Structure [Текст] / Z. M. Jarzebski, J. P. Marton // J. Electrochem. Soc.– 1976. – V. 123, No7. – P. 199 – 205.
21. Вайнштейн В. М. Широкозонные окисные полупроводники [Текст] / В. М. Вайнштейн, В. И. Фистуль // Итоги науки и техники. Сер. Электроника и ее применение. – М. : ВИНТИ АН СССР, 1973. – Т. 4. – С. 108 – 152.
22. Спиваковский В. Б. Аналитическая химия олова [Текст] / В. Б. Спиваковский. – М. : Наука, 1975. – 250 с.
23. Глинка Н. Л. Общая химия [Текст] : учебн. для вузов / Л. Н. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича. – 24-е изд., испр. – М. : Химия, 1988. – 732 с.
24. Реми Г. Курс неорганической химии [Текст] / Г. Реми. – М. : Издательство иностранной литературы, 1963. – 919 с.

25. Pannetier J. $M\text{SnF}_4$ ($M=\text{Pb}^{2+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+}): thermal expansion and phase transitions [Текст] / J. Pannetier, G. Denes, J. Lucas // Mater. Res. Bull. – 1979. – V. 14, No 5. – P. 627
26. Наноразмерные частицы оксида цинка, полученные в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации в жидкой фазе и методом осаждения [Электронный ресурс] / В. М. Шкинев, Р. Х. Дженлода [и др.] // Universum: Химия и биология. – 2015. – № 11. – Режим доступа :[http://7universum.com/pdf/nature/11\(18\)/Shkinev.pdf](http://7universum.com/pdf/nature/11(18)/Shkinev.pdf)
27. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ [Текст] / Л. А. Бовина [и др.]; под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. – М. : Наука, 1986. – 319 с.
28. Морозова Н. К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства [Текст] : монография / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов ; отв. ред. М. В. Фок ; Ин-т кристаллографии АН СССР. - М. : Наука, 1987. – 200 с.
29. Справочные таблицы по неорганической химии [Текст] / под ред. Н. С. Тамм. – Л. : Химия, 1977. – 110 с.
30. Свойства неорганических соединений. Справочник [Текст] / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев ; под ред. В. А. Рабиновича. – Л. : Химия, 1983. – 392 с.
31. Рабинович В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин; под ред. В. А. Рабиновича. – Л. : Химия, 1978. – 392 с.
32. Герасимов Я. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. [Текст] : справочник / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, С. И. Горбов–М. : Металлургия, 1974. Т. VI. Термодинамика селена и селенидов, теллура и теллуридов. – 312 с.
33. Влияние ширины барьера ZnTe на спектры фотолуминесценции сверхрешеток CdTe/ZnTe со слоями квантовых точек [Текст] / М. Л. Скориков, Т. Н. Заварицкая, И. В. Кучеренко [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, Вып. 3. – С. 598 – 602.
34. Фрайштат Д. М. Производство химических реактивов [Текст] : учеб. пособ. [для подг. рабоч. на произв]. – изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : Высш. школа, 1976. – 166 с.

35. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе [Текст] / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая [и др.]. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
36. McCloy J. International development of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide [Текст] / J. McCloy // *Proc. SPIE.* – 2007. – V.6545. – P.654503 (1-12)
37. Медведев В. И. Введение в производство полупроводниковых материалов [Текст] / В. И. Медведев. – М. : Наука, 1979. – 219 с.
38. Гемпел К. А. Справочник по редким металлам [Текст] / К. А. Гемпел ; пер. с англ. – М. : Мир, 1965. – 946 с.
39. Reich F. Vorläufige Notiz über ein neues Metall [Текст] / F. Reich, Th. Richter // *J. Prakt. Chem.* – 1863. – V. 89. – P. 441–448.
40. Crystal structure of κ - In_2Se_3 [Текст] / J. Jasinski, W. Swider, J. Washburn, J. Liliental-Weber [та ин.] // *Applied Physics Letters.* – 2002. – V.81, Issue 23. – P. 4356 – 4358.
41. Bidjin D. Some Electrical and Optical Properties of In_2Se_3 [Текст] / D. Bidjin, S. Popovi, B. Elustka // *Physica Status Solidi (A).* – 2003. – V.6, Iss. 1. – P. 295 – 299.
42. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов [Текст] / А. Г. Хачатурян. – М. : Наука, 1974. – 384 с.
43. Самсонов Г. В. Сульфиды [Текст] / Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова. – М. : Металлургия, 1972. – 304 с.
44. Технология тонких пленок : [Текст] справочник : в 2-х т. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга ; пер. с англ. ; под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – М. : Советское радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
45. Donohue P. C. Synthesis and photoluminescence of $\text{MIIIM}_2\text{III}(\text{S},\text{Se})_4$. [Текст] / P. C. Donohue, J. E. Hanlon // *J. Electrochem. Soc.* – 1974. – V.121. – P.137-142.
46. Friz M. Coating materials [Электронный ресурс] / M. Friz, F. Waibel. – Режим доступа : http://www.thinfilmproducts.umicore.com/Library/LibraryArchive/show_article_coating_materials_12june03.pdf.
47. Оптические пленкообразующие материалы для инфракрасной области спектра [Текст] / Е. Н. Котликов, Ю. А. Кузнецов, Н. П. Лавровская [и др.] // *Научное приборостроение.* – 2008. – Т. 18, № 3. – С. 32 – 37.

48. Оптические кристаллы и поликристаллы [Текст] / Г. Т. Петровский, С. Н. Бороздин, В. А. Демиденко, М. В. Мальцев [и др.] // Оптический журнал. – 1993. – № 11. – С.77 – 93.
49. Optical materials and their properties [Текст] / M. Brinkmann, J. Hayden, M. Letz, S. Reichel [et al.] // Springer handbook of Lasers and Optics / F. Tröger (ed.). – Springer, 2007. – 1314 p.
50. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах [Текст] / Н. Мотт, Э. Дэвис ; пер. с англ., под ред. Б. Т. Коломойца. – М. : Мир, 1982. – Т. 2. – 664 с.
51. Casarrubias-Segura G. Optical characterization of Ge/ZnO nanocomposites [Текст] / G. Casarrubias Segura, O. Zarate Corona, U. Pal // Superficies y Vacío. – 2001. – V.13. – P. 27 – 29.
52. Pal U. Preparation of Ge/ZnO nanocomposites by radio frequency alternate sputtering [Текст] / U. Pal, G. Casarrubias Segura, O. Zarate Corona // Solar energy materials & Solar cells. – 2003. – V.76. – P. 305 – 312.
53. Arita M. Electrical and optical properties of germanium-doped zinc oxide thin films [Текст] / M. Arita, M. Yamaguchi, M. Masuda // Materials transactions. – 2004. – V.45, No11. – P. 3180 – 3183.
54. Thermal evaporation synthesis and properties of ZnO nano/microstructures using carbon group elements as the reducing agents [Текст] / H. Lv, D. D. Song, H. O. Li, D. M. Li [та ін.] // Nanoscale Res. Lett. – 2010. – V.5. – P. 620 – 624.
55. А. с. СССР G02B5/28. Материал для оптических покрытий / А. Ф. Горбунов, В. П. Карфидов, Г. И. Кочерба, Д. М. Фейгин, Ш. А. Фурман. – № SU 1679451 A1 ; заявл. 19.07.89 ; опубл. 23.09.91, Бюл. № 35.
56. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge [Текст] / В. П. Антонович, И. В. Стоянова, Л. И. Винарова, Г. И. Кочерба [и др.] // Журн. аналитической химии. – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 764 – 768.
57. Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD [Текст] / В. Ф. Зінченко, Г. І. Кочерба, І. Р. Магунов, О. В. Мозкова [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 433 – 437.

58. Романюк Р. Р. Структура і край оптичного поглинання аморфних плівок $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$ ($0 \leq x \leq 0,15$) [Текст] / Р. Р. Романюк, Я. В. Бойко, О. Г. Миколайчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 971 – 975.
59. Романюк Р. Р. Влияние добавок Bi на структуру и механизм электропроводности аморфных пленок GeSe [Текст] / Р. Р. Романюк // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 7. – С. 693 – 697.
60. Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices [Текст] / R. W. Miles, O. E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes // Thin Solid Films. – 2009. – V.517. – P. 4702 – 4705.
61. Яшина Э. В. Получение и свойства поликристаллического ZnS для ИК-оптики [Текст] / Э. В. Яшина // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, № 7. – С. 786 – 792.
62. Оптические потери в поликристаллическом ZnS, полученном CVD-методом [Текст] / В. И. Бредихин, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, Э. В. Караксина [и др.] // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 276 – 282.
63. Sahraei R. Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route [Текст] / R. Sahraei, G. M. Aval, A. Goudarzi // J. Alloys Comp. – 2008. – V.466. – P. 488 – 492.
64. Low-temperature growth of nano-crystalline Mn-doped ZnS thin films prepared by chemical bath deposition and optical properties [Текст] / A. Goudarzi, G. M. Aval, S. S. Park, M.-Ch. Choi [et al.] // Chem. Mater. – 2009. – V.21. – P. 2375 – 2385.
65. XRD and AFM studies of ZnS thin films produced by electrodeposition method [Текст] / A. Kassim, S. Nagalingam, H. S. Min, N. Karrim // Arabian Journal of Chemistry. – 2010. – V.3. – P. 243 – 249.
66. Venkatachalam S. Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films [Текст] / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass // Physica B. – 2007. – V.393. – P. 47 – 55.
67. Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films [Текст] / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, K. Kim [et al.] // Physica B. – 2005. – Vol. 358. – P. 27 – 35.

68. Abo-Hassan K. M. M. Optical characteristics of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films prepared by electron beam evaporation [Текст] / K. M. M. Abo-Hassan, M. R. Muham, S. Radnakrishna // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.491. – P. 117 – 122.
69. Luminescence and structure of ZnO-ZnS thin films prepared by oxidation of ZnS films in air and water vapor [Текст] / T. Kryshtab, V. S. Khomchenko, J. A. Andraca-Adame, A. K. Savin [et al.] // *J. Luminescence*. – 2009.– V.129.– P. 1677 – 1681.
70. Salem A.M. Thickness dependence of optical parameters for ZnTe thin films deposited by electron beam gun evaporation technique [Текст] / A. M. Salem, T. M. Dahy, Y. A. El-Gendy // *Physica B*. – 2008. – V.403. – P. 3027 – 3033.
71. Preparation and charecterization of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition [Текст] / C. Gümüő, C. Ulutaő, R. Esen, O. M. Ökendir [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.492. – P.1 – 5.
72. Crystal structure and optical absorption investigations on $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films [Текст] / M. M. El-Nahass, B. A. Khalifa, H. S. Soliman, M. A. M. Seyam // *Thin Solid Films*. – 2006. – V.515. – P. 1796 – 1801.
73. Bandgap properties of indium sulfide thin-films grown by co-evaporation [Текст] / N. Barreau, A. Mokrani, F. Couzinié-Devy, J. Kessler // *Thin Solid Films*. – 2009. – V.517. – P. 2316 – 2319.
74. Structural and photoelectrical properties of spayed $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films [Текст] / L. Bhira, H. Essaidi, S. Belgacem, G. Couturier [et al.] // *Phys. Stat. Solidi (A)*. – 2000. – V.181. – P. 427 – 435.
75. Structural and optical studies on thermal-annealed In_2S_3 films prepared by the chemical bath deposition technique [Текст] / M. G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-lerma, J. J. Valenzuela-Jáuregui, M. Flores-Acosta [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.472. – P. 5 – 10.
76. Study of the electrodeposition of In_2S_3 thin films [Текст] / B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005.– V.480-481. – P. 151 – 156.
77. Role of chlorine on the opto-electronic properties of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films [Текст] / A. S. Cherian, M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar // *Thin Solid Films*. – 2010. – V.518. – P. 1779 – 783.

78. Qasrawi A. F. Annealing effects on the structural and optical properties of AgIn_5S_8 thin films [Текст] / A. F. Qasrawi // J. Alloys.Comp. – 2008. – V.455.– P. 295 – 297.
79. Qasrawi A. F. Temperature dependence of the direct allowed transitions band gap and optical constants of polycrystalline $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ thin films [Текст] / A. F. Qasrawi // Thin Solid Films. – 2006. – V.514. – P. 267 – 271.
80. Resonance Raman scattering in $\text{In}_{0.45}\text{Se}_{0.55}$ amorphous films [Текст] / J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, A. Burian [et al.] // Solid State Comp. – 2001. – V.118. – P. 97 – 102.
81. Victor P. Pulsed excimer laser ablated copper indium diselenide thin films [Текст] / P. Victor, J. Nagaraji, S. B. Krupanidhi // Solid State Communications.– 2000. – V.116. – P. 649 – 653.
82. Emziane M. Opto-electrical characterization $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_{2.5}\text{Te}_{0.5}$ thin layers [Текст] / M. Emziane, R. Le Ny // Mater. Research. Bulletin. – 2000. – V.35. – P. 1849 – 1857.
83. Электрические свойства монокристаллов In_2Se_3 и фоточувствительность барьеров Шоттки $\text{Al/In}_2\text{Se}_3$ [Текст] / И. В. Боднар, Г. А. Ильчук [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. –Т. 43, вып. 9.–С. 1179-1182.
84. Справочник технолога-оптика [Текст] / И. Я. Бубис, В. А. Вейденбах [и др.] ; под общ. ред. С. М. Кузнецова и М. А. Окатова. – Л. : Машиностроение, 1983. – 414 с.
85. The growth of Sb_2S_3 crystals with bend lattice during amorphous films annealing and condensation [Текст] / A. G. Bagmut, S. N. Grigorov, V. Yu. Kolosov, V. M. Kosevich [et al.] // Functional Materials. – 2005. – V.12, No3. – P. 461 – 466.
86. Versavel M. Y. Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin-films [Текст] / M. Y. Versavel, J. A. Haber // Thin Solid Films. – 2007. – V.515. – P. 7171 – 7176.
87. Huang C. C. Antimony germanium sulphide amorphous thin films fabricated by chemical vapour deposition [Текст] / C. C. Huang, K. Knight, D. W. Hewak // Optical Mater. – 2007. – V.29. – P. 1344 – 1347.

88. Radhi A. Optical and structural properties of CuSbS_2 thin films grown by thermal evaporation method [Текст] / A. Radhi, N. Kanzari, B. Rezig // Thin Solid Films. – 2009. – V.517. – P.2477 – 2480.
89. Довгошей М. І. Мас-спектрометричні дослідження процесів термічного випаровування кристалів ZnGa_2S_4 [Текст] / М. І. Довгошей, Н. І. Попович, І. Е. Качер // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 449-453.
90. Structural, optical and electrical studies on pulse electrodeposited CdIn_2S_4 thin films [Текст] / A. V. Kokate, M. R. Asabe, S. B. Shelake, P. P. Yankare [et al.]// Physica B. – 2007. – V.390. – P. 84 – 90.
91. Zinchenko V. Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings [Текст] / V. Zinchenko // Functional Materials. – 2000. – V.7(2). – P. 353 – 355.
92. Барковский В. Ф. Физико-химические методы анализа [Текст] : учебн. для техникумов / В. Ф. Барковский, С. М. Горелик, Т. Б. Городенцева, М. : Высшая школа, 1972. – 344 с.
93. Velterop L. X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in f.c.c. metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities [Текст] / L. Velterop, R. Delhez, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer // Journal of Applied Crystallography. – 2000. – V.33. – P. 296 – 306.
94. Карякин Ю. В. Чистые химические вещества [Текст] / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1974. – 408 с.
95. Кортюм Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения [Текст] / Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог // Успехи физ. наук. – 1965. – Т. 85, вып. 2. – С. 365–380.
96. Зінченко В. Ф. CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, Є. В. Тімухін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 307 – 315.
97. Прогресс в разработке материалов для интерференционной оптики за последние 20 лет [Текст] / В. Ф. Зинченко, Г. И. Кочерба, В. Э. Чигринов, В. П. Соболев [и др.] // "Авіакосмічне приладобудування" : Укр. наук.-техн. конф., присв. 250-річчю Арсеналу та 60-річчю ЦКБ "Арсенал", 10-11 грудня 2014 р. : тези допов. / КП СПБ "Арсенал" – К., 2014. – С. 104 – 105.

98. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. П. Соболев, Г. І. Кочерба, Є. В. Тімухін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 441 – 450.
99. Зинченко В. Ф. Научные основы прогнозирования и создания пленкообразующих материалов для интерференционной оптики [Текст] / В. Ф. Зинченко // Оптический журнал. – 2006. – Т. 73, № 12. – С. 72 – 77
100. Friz M. Optical Interference Coatings [Текст] / M. Friz, F. Waibel ; N. Kaiser, H. K. Pulker (eds.).– Berlin: Springer-Verlag, 2003. – P. 105 – 130.
101. Zinchenko V. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as prospective materials for interference optics: Present status and development [Текст] / V. Zinchenko // J. Fluorine Chemistry. – 2010. – V.131, Iss. 2. – P. 159–164.
102. Binnewies M. Thermochemical Data of Elements and Compounds [Текст] / M. Binnewies, E. Milke.–Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.– 942 p.
103. Вплив взаємодії у системах $\text{GeO} - \text{GeO}_2$ та $\text{Ge} - \text{GeO}_2(\text{SnO}_2)$ на оптичні властивості композитів [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов [та ін.] // Український хімічний журнал. – 2013. – Т.79, № 9.– С. 91 – 95.
104. Влияние взаимодействия в системах иттербиевая халькошпинель – германий на свойства тонкопленочных покрытий [Текст] / В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов, Л. В. Садковская, И. Р. Магунов [и др.]. – Украинский химический журнал. – 2015. – Т.81, № 2. – С. 101 – 105.
105. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий [Текст] / В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов, И. Р. Магунов, А. О. Стоянов // Украинский химический журнал. – 2014. –Т.80, №8. – С. 96 – 100
106. Вплив взаємодії у системі ZnSe-Ge на властивості композитів та одержаних з них тонкоплівкових покриттів [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, №3. – С. 785 – 789.
107. Влияние взаимодействия в системах халькошпинель – германий на свойства наносимых тонкопленочных покрытий [Текст] / В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов, И. Р. Магунов, И. В. Стоянова [та ін.] // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2014. – № 1(7). – С. 115 – 123.

108. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ge}$ [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 2. – С. 366 – 371.
109. Effect of Interaction in System $\text{ZnS(ZnO)-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ge}$ on Parameters of the Produced thin Films [Текст] / V. F. Zinchenko, V. E. Chygrynov, O. V. Mozkova, I. R. Magunov [та ін.] // Physics and Chemistry of Solid State. – 2014. – V.15, No3. – P. 579 – 583.
110. Influence of dopant nature on the TCO properties of ZnO:M ($\text{M=Al, Ga, Sn, Si, Ge}$) thin films [Текст] / J. Clalot, G Canpet, M. Jean, M. Nistor [et al.] // Mater. Res. Soc. symp. Proc. – 2011. – V.1328.
111. Смакула О. Монокристали: вирощування, виготовлення та застосування [Текст] / О. Смакула. – К. : Рада, 2000. – 428 с.
112. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури [Текст] : навч. посібник [Текст] / Д. М. Заячук. – Львів : Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2009. – 580 с.
113. CVD – композити халькогенід металу – германій: хімізм процесів та перспективи застосування [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, І. Р. Магунов, О. В. Мозкова [та ін.] // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: зб. тез допов. XIX Укр. конф. з неорг. хімії за уч. закорд. учен., Одеса, 7-11 вересня 2014 р. / Інститут загальної та неорганічної хімії ім.В.І.Вернадського НАН України, Фізико-хімічний інститут ім.О.В.Богатського НАН України, Одеський національний університет ім.І.І. Мечникова МОН України – Одеса, 2014. – С. 191.
114. CVD-композити – матеріали для оптики ІЧ-діапазону [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, І. Р. Магунов, Г. І. Кочерба [та ін.] // Збірник робіт наукових установ Одеського регіону учасників конкурсу інноваційних проектів у 2015 році / Одеса, "ІНВАЦ". – Вип. 1. – 20 травня 2015 р. – С. 3 – 4
115. Чигринов В. Э. Синтез и свойства CVD-композитов и тонкопленочных наноккомпозитов систем халькошпинель – германій [Текст] / В. Э. Чигринов // Проблеми та досягнення сучасної хімії : зб. тез допов. XVIII наук. молод. конф., Одеса, 17-20 трав. 2016 р. / Фізико-хімічний інститут ім.О.В.Богатського НАН України. – К. : ТОВ НВП "Інтерсервіс", 2016. – С. 143.

116. Зінченко В. Ф. Особливості ІЧ – спектроскопії наноконполімерів на основі CeO_2 і GeO [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. П. Антонович, В. Е. Чигринов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т.13, № 4. – С. 1006 – 1010.

117. Тонкопленочные покрытия на основе композитов систем ZnX (X- O, S, Se) – Ge [Текст] / В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов, И. Р. Магунов, О. В. Мозговая // Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013) : сб. тезис. IV Междунар. науч. конф., Киев, 19-22 ноября 2013 г. / Киев : Вид-во "ТІМ-СЕРВІС К". – С. 435.

118. Mazur O. S. Identification and elimination of oxygen-containing impurities in film-forming material ZnS [Текст] / O. S. Mazur, V. E. Chygrynov // XVII Конференция молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием. Посвящена 150-летию со дня основания ОНУ им. И.И. Мечникова: тез. докл. XVII конф. молод. уч. и студ.-хим. Южн. рег. Украины с межд. уч., Одесса, 28 апр. – 01 мая 2015 г. / Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського НАН України – Одеса : Вид-во рекламно-поліграфічного центру "Акваріум" – С. 38.

119. Патент 75529 Україна. МПК **G02B 5/28** (2006.01) Матеріал для тонкоплівкових одношарових покриттів / В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, О. В. Мозкова, В. П. Соболев, Л. В. Садковська, В. Е. Чигринов ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка у 2012 04238 ; заявл. 05.04.2012 ; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 23. – 4 с.

120. Патент 103827 Україна. МПК **G02B 5/28** (2006.01) Матеріал для інтерференційних покриттів / В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, О. В. Мозкова, В. П. Соболев, Л. В. Садковська, В. Е. Чигринов ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка а 2012 04240 ; заявл. 05.04.2012 ; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22. – 4 с.

121. Пул-мл. Ч. Нанотехнологии [Текст] / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. – изд. 4-е, испр. и доп. – М. : Техносфера, 2009. – 336 с.

122. Патент 81076 Україна. МПК **G02B 5/28** (2006.01). Матеріал для інтерференційних покриттів / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка у 2012 12780 , заявл. 09.11.2012 , опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12.–4с.

123. Пат. 87624 Україна. МПК G02B 5/28 (2006/01) Матеріал для інтерференційних покриттів / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов; Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка у 2013 11298 ; заявл. 23.09.2013 ; опубл. 10.02.2014, Бюл. №3. – 4 с.
124. Патент 92947 Україна. МПК G02B 5/28 (2006.01). Матеріал для інтерференційних покриттів / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка у 2014 03805 ; заявл. 11.04.2014 ; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17.–4с.
125. Зинченко В.Ф., Чигринов В.Э., Магунов И.Р., Стоянов А.О. Влияние взаимодействия в системах M_2Se_3 (M – In, Sb)-Ge на свойства тонкопленочных покрытий // Укр. хим. журнал. – 2014.–Т.80, №8. – С. 96-100
126. Патент 107587 Україна. МПК G02B 5/28 (2006.01). Матеріал для інтерференційних покриттів та тонкоплівкове одношарове покриття / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка а 2012 12779 , заявл. 09.11.2012 , опубл. 26.01.2015, Бюл. № 2.–4с.
127. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе [Текст] Монография в двух томах / Д. И. Блецкан. – Ужгород : ВАТ "Видавництво "Закарпаття", 2004. – Т. 1.– 292 с.
128. Природа взаимодействия в расплавах системы стибнит-сурьма [Текст] / А. А. Великанов, Г. М. Загоровский, В. Ф. Зинченко, О. Н. Мустяца // Исследования шлаковых расплавов : науч. сообщ. IV Всесоюзн. конф. по строен. и свойст. метал. и шлак. распл. Ч.3, Свердловск, 17-19 сентября 1980 г./ Институт металлургии УНЦ АН СССР – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1980. – С. 106 – 108.
129. Юрченко Э. Н. Колебательные спектры неорганических соединений [Текст] / Э. Н. Юрченко, Г. Н. Кустова, С. С. Бацанов ; отв. ред. Э. Н. Юрченко. – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1981. – 145 с.
130. Захаров В. П. ИК спектроскопические исследования структуры ближнего порядка некристаллических полупроводников [Текст] / В. П. Захаров, В. С. Герасименко // Структура и свойства некристаллических полупроводников : тр. VI-ой межд. конф. по аморф. и жидк. полупр., Физико-

технический институт им. А.Ф.Иоффе АН СССР Ленинград СССР 18-24 ноября 1975 г. Л.: Наука, Ленинградское отделение 1976 г. / отв. ред. Б.Т. Коломиец. – Л. : Наука, 1976. – С. 132 – 138.

131. Лидин Р. А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ [Текст] / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М. : Химия, 1987. – 320 с.

132. Исследование взаимодействия в системе ZnS(ZnO)-Dy₂S₃ [Текст] / В. Ф. Зинченко, И. Р. Магунов, И. В. Стоянова, О. С. Мазур [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 9. – С. 1154 – 1158.

133. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий [Текст] / В. Ф. Зинченко, И. Р. Магунов, Н. А. Чивирева, И. В. Стоянова [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1(49). – С. 22 – 31.

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

135. Пат. 78486 Україна. МПК С01 G9/08 (2006/01) Спосіб очистки оптичного матеріалу цинку сульфїду від оксидних домішок / В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, В. Е. Чигринов, Л. В. Садковська ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка u 2012 09004 ; заявл. 23.07.2012 ; опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6. – 4 с.

136. Пат. 85460 Україна. МПК МПК G02В 5/28 (2006.01) Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для інтерференційних покриттів / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, І. Р. Магунов, В. П. Соболь, О. В. Мозкова ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка u 2013 04493 ; заявл. 09.04.2013 ; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.– 4 с.

137. Influence of Ln₂S₃ (Ln – Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties of zinc sulfide [Текст] / V. F. Zinchenko, N. O. Chivireva, G. I. Kocherba, V. Ya. Markiv [та ін.] // Chemistry of Metals and Alloys. – 2010. – V.3, No3-4. – P.75 – 82.

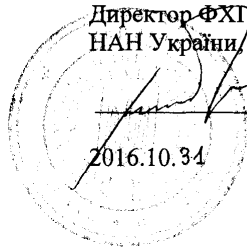
138. Взаимодействие в системе $ZnS-ZnO-Sb_2S_3$ [Текст] / В. Ф. Зинченко, И. Р. Магунов, Л. В. Садковская, И. В. Стоянова [и др.] // Украинский химический журнал. – 2011. – Т.77, №12. – С. 78 – 82.
139. Оптичні властивості композитів систем EuX ($X - S, Se$) – Ge та одержаних з них покриттів [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, І. Р. Магунов, О. В. Мозкова // Украинский химический журнал. – 2014. – Т. 80, №1. – С. 15 – 19.
140. Вплив добавки германію у композиті $MnIn_2S_4-Ge$ на властивості одержуваних тонкоплівкових покриттів [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозгова, Г. В. Нечипоренко // Вісн. Українського матеріалознавчого товариства. – 2016. №1(9). – С.56-62.
141. Пат. 97937 Україна, МПК G02B 5/28 (2006/01). Матеріал для інтерференційних покриттів / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, І. Р. Магунов, Л. В. Садковська, О. В. Мозкова; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка u 2014 11801; заявл. 31.10.2014; опубл. 10.04.2015, бюл. № 7. – 4 с.
142. Ionov A. M. Electronic and atomic structure of europium and gadolinium monochalcogenides: electron spectroscopic studies of EuO , EuS , $EuSe$, $EuTe$ (100) and GdS [Текст] / А. М. Ionov // Phys. Low-Dimens. Struct. –1996. – No1-2. – P.27 – 46.
143. Зінченко В. Ф. Оптичні та електроміграційні властивості халькошпінелей європію (ітербію) (II) [Текст] / В. Ф. Зінченко // Украинский химический журнал. –1998. – Т. 64, № 4. –С. 89 – 93.
144. Свиридов Д. Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах [Текст] / Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. – М. : Наука, 1978. – 266 с.
145. Хальколантанаты редких элементов. (Химия редких элементов) [Текст] / П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, А. В. Эйнуллаев, И. П. Алиев. – М. : Наука, 1989. – 287 с.
146. Косолапова Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений [Текст]: справочник / Т. Я. Косолапова. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.

147. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO–GeO₂ та Ge–GeO₂(SnO₂) [Текст] / В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, І. Р. Магунов [та ін.] // Укр. хім. журнал. – 2013. – Т. 79, № 10. – С.91 – 95.
148. Пат. 110235 Україна. МПК G02B 5/28 (2006/01). Матеріал для інтерференційних покриттів / В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України.– Заявка а 2013 11274; заявл. 23.09.2013, опубл.10.12.2015, бюл. №23.-4с.
149. Зинченко В. Ф. ИК спектроскопическое исследование наноструктурирования в системах оксидов германия [Текст] / В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов //: тез. докл. 5^й междунар. конф. HighMatTech, Киев, 5-8 октября 2015 г. Киев, Изд-во Института проблем материаловедения им.И.Н. Францевича НАН Украины, – С. 127.
150. Пат. 91274 Україна. МПК G02B 5/28 (2006/01) Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів / В. Е. Чигринов, В. Ф. Зінченко, О. В. Мозкова ; власник Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського Національної Академії наук України. – Заявка u 2014 01241 ; заявл. 10.02.2014 ; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. – 4 с.
151. Влияние примесей на некоторые оптические и электрофизические свойства селенида цинка [Текст] / В. Ф. Зинченко, Г. А. Тетерин, Ю. В. Воробьев, В. В. Соенко [та ін.] // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1995. – № 2. – С. 59 – 63.
152. Moss T. S. Relation between the refractive index and energy gap of semiconductors [Текст] / T. S. Moss // Phys. Stat. Solidi (b). – 1985. – V.131. – P. 415 – 427.
153. Синтез и свойства соединений типа A{III}B₂{V}X₄{VI}, A{III}B₄{V}X₇{VI} и A₃{111}B₄{V}X₉{VI} [Текст] / О. М. Алиев, Т. Ф. Максудова, Н. Д. Самсонова [и др.] / Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. – Т. 20, № 1. – С. 29 – 32.
154. Розробка і властивості халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики, що функціонує у екстремальних умовах [Текст] / В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, В. П. Антонович, О. В. Мозкова [та ін.] // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – № 1(5). – С.89 – 98.
155. CVD-композити та технології за їхньою участю для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [Текст] / В. Ф. Зинченко, Г. И. Кочерба,

В. Э. Чигринов, В. П. Соболев [и др.] // " Спеціальне приладобудування: стан та перспективи" : Укр. наук.-техн. конф., 06-07 грудня 2016 р. : тези допов. / КП СІБ "Арсенал" – К., 2016. – С. 118 – 121.

ДОДАТОК 1

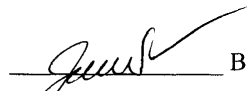
ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ФХДім. О.В. Богатського
НАН України, академік НАН України
С.А. Андронаті2016.10.34


ЛАБОРАТОРНИЙ РЕГЛАМЕНТ

РОЗРОБКА СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТОГО ЦИНК СУЛЬФІДУ
до науково-технічної роботи "Розробка технологічних основ одержання високочистого
цинк сульфідіду – матеріалу для інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра"

Керівник НТР,
зав. відділу хімії функціональних
неорганічних матеріалів,
д.х.н., професор


В.Ф. Зінченко

2016.10. 34

1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВА

Даний лабораторний регламент поширюється на процес одержання плівкоутворюючого матеріалу (ПУМ) на основі високочистого цинк сульфід.

Метод одержання базується на процесі, що включає в собі наступні стадії:

1.1 Оцінка вмісту оксигенвмісних домішок (ZnO).

1.2 Приготування суміші вихідного цинк сульфід з сульфуруючою домішкою (Sb_2S_3) у певному співвідношенні з наступним таблетуванням суміші й термічною обробкою фасованих таблеток у заданому термічному режимі.

1.3 Розтирання таблеток, додавання заданої кількості розтертого елементного германію, пресування суміші й наступна термічна обробка у заданому термічному режимі.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА КІНЦЕВОГО ПРОДУКТУ

2.1 Для перевірки відповідності ПУМ з високочистого цинк сульфід технічним вимогам проводять приймально-здаточні випробування.

2.2.Приймально-здаточні випробування

2.2.1 Плівкоутворюючий матеріал з високочистого цинк сульфід приймають у вигляді експериментального зразка

2.2.2 Проби відбирають за ГОСТ 3885. Загальна маса середньої відібраної проби має бути не менш 30 г.

2.2.3 Приймально-здаточним випробуванням підлягають наступні технічні показники:

зовнішній вигляд;

масова частка цинку;

масова частка сульфуру;

показник густини;

оптичні й експлуатаційні характеристики одержаних шарів з плівкоутворюючого матеріалу.

Плівкоутворюючий матеріал представляє собою компакту масу у вигляді циліндрів діаметром не менш як 6 мм і не більш як 30 мм, висотою не менш як 4 мм і не більш як 20 мм. Припустимими є відхилення $\pm 10\%$ від номінальних розмірів.

Готовий ПУМ має відповідати вимогам, зазначеним у табл. 1

Розміри таблеток у зазначених вище границях встановлюється на вимогу замовника. На основі огинаючої циліндрів допускаються сколи не більш як 10% від номінальних розмірів. Відбір проб, приймання, маркування експериментального зразка ведуть згідно ГОСТ 3885-73.

Гарантійний термін зберігання – 2 роки.

Таблиця 1 – Показники якості готової продукції

Найменування показника	Норма
Зовнішній вигляд	Компактна маса білого кольору з ледь помітним сірим відтінком.
Фазовий склад: ZnS модифікації сфалерит	Кубічна
Масова частка цинку, % мас.	67.1 ± 1.5
Масова частка загального сульфуру, % мас.	32.9 ± 1.5
Масова частка хромофорних домішок (Cu, Fe і т.ін.), % мас., не більш як	$1.0 \cdot 10^{-2}$
Показник густини, %, не менш як	70

При одержанні незадовільних результатів випробувань принаймні за одним показником проводять повторні випробування продукції від подвоєної вибірки, взятої з тієї ж партії.

Рішення про можливість наступного пред'явлення експериментального зразка плівкоутворюючого матеріалу високочистого цинк сульфід, що не витримав повторних приймально-здаючих випробувань, приймає науковий керівник роботи.

Рішення про можливість наступного пред'явлення експериментального зразка плівкоутворюючого матеріалу високочистого цинк сульфід, що не витримав повторних випробувань, приймають науковий керівник роботи та представник Замовника.

3 ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

Характеристику матеріалів, що використовується у процесі виробництва ПУМ високочистого цинк сульфід, наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Вимоги до якості основних і допоміжних матеріалів, що застосовуються у виробництві ПУМ – високочистого цинк сульфід

Найменування основних і допоміжних матеріалів	ГОСТ, ТУ	Кваліфікація	Показники обов'язкові для перевірки	Регламентні показники з припустимими відхиленнями	Примітка
1	2	3	4	5	6
Основні матеріали					
Вихідний цинк сульфід ZnS	ТУ 8-3-639-88	хч	1. Фазовий склад за даними РФА: переважно вюртцит 2. Вміст основного компонента Zn – 67.1 % S – 32.9 %	±1.5 ±1.5	Виробництво СНВП "Нові матеріали й технології", м.Одеса
Стибій(III) сульфід Sb ₂ S ₃	ТУ В3-613-81	осч	Фазовий склад за даними РФА: ромбічна сингонія		Виробництво СНВП "Нові матеріали й технології", м.Одеса
Германій елементний	ГЭ	осч	Фазовий склад за даними РФА: кубічна модифікація		Виробництво Титано-магнієвого комбінату, м.Запоріжжя
Спирт етиловий	ГОСТ 5962-67	ректифікат	Вміст етилового спирту в % об. не менш як 96.2.		

Таблиця 2 – продовження

1	2	3	4	5	6
Допоміжні матеріали					
Аргон*, Ar	ГОСТ 10157-79	1 ^й ґатунок	Об'ємна частка Ar, % об. не менш як 99.8		Додаткова очистка (див. Звіт, розд.4.1, рис.4.1)
Папір фільтрувальний	ГОСТ 12026-76	Жовта стрічка			
Плівка поліетиленова	ГОСТ 10354-82	1 ^й ґатунок			
Тканина бавовняна бязевої групи	ГОСТ 11680-76				

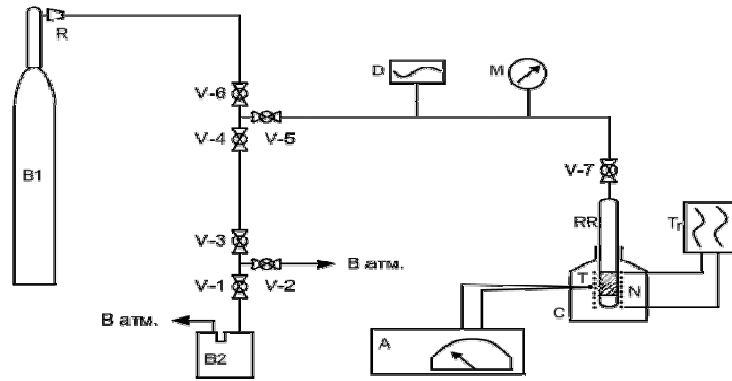
4 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА

4.1 Технологічна схема виробництва

- 4.1.1 Одержання ПУМ на основі високочистого цинк сульфід.
- 4.1.2 Помел і просіювання вихідного цинк сульфід.
- 4.1.3 Помел і просіювання стибій (III) сульфід.
- 4.1.4 Змішування компонентів.
- 4.1.5 Пресування.
- 4.1.6 Спікання.
- 4.1.7 Охолодження й вивантаження продукту.
- 4.1.8 Промивання і обпалення реактора.
- 4.1.9 Помел й просіювання продукту спікання.
- 4.1.10 Помел і просіювання германію елементного.
- 4.1.11 Змішування компонентів.
- 4.1.12 Пресування.
- 4.1.13 Спікання.
- 4.1.14 Охолодження й вивантаження продукту.
- 4.1.15 Контроль і упаковка готового продукту.

4.2 Апаратурна схема виробництва

На рис. 1 представлена схема установки для синтезу й термообробки зразків у контрольованій (інертному, повітряному) середовищі або вакуумі до 1350°C, яку розроблено й виготовлено у відділі хімії функціональних неорганічних матеріалів ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. Використовували високотемпературну трубчасту (горизонтальну) піч RHTC 80-450 виробництва фірми Nabertherm (Німеччина). Технічний аргон містить домішки інших газів (O₂, N₂) і пари H₂O, які можуть тією чи іншою мірою взаємодіяти з досліджуваним матеріалом. Система додаткового очищення виробництва фірми Valco Instruments Co Ins., США складається з 2-х картриджів, один з яких містить подрібнений магній, а інший – дрібнодисперсний цирконій. Обидва картриджі поміщено у мікропечі, які нагрівають їх до необхідної температури, контрольованою термопарою.



А — контролер температури печі, В1 — балон з інертним газом (аргон),
 В2 — вакуумний насос, С — піч опору, D — демпферна газова ємність,
 М — манометр-вакуумметр, N — нагрівач, R — газовий редуктор, R — робочий реактор зі зразком, Т — платина – платинародієва термопара (Pt-PtRh (10%)),
 Tr — силовий трансформатор, V-1÷V-7 — крани газово-вакуумної системи
 Рисунок 1 — Установа для термообробки зразків

4.3 Опис технологічного процесу.

4.3.1 Одержання ПУМ на основі високочистого цинк сульфїду.

4.3.2 Помел і просїювання вихідного цинк сульфїду.

Цинк сульфїд, придбаний у СНВП "Нові матеріали і технології" вміщують у ступку порціями не більш 0.02-0.025 кг, подрїбнюють маточкою, а потім просїюють через сито. Крупну фракцію піддають додатковому помелу.

4.3.3 Помел і просїювання стибїй (III) сульфїду.

Стибїй (III) сульфїд, придбаний у СНВП "Нові матеріали і технології", вміщують у ступку порціями не більш 0.02-0.025 кг, подрїбнюють маточкою, а потім просїюють через сито. Крупну фракцію піддають додатковому помелу.

4.3.4 Змішування компонентів.

На технічних терезах беруть наважки вихідних компонентів та висипають у ступку. Наважки становлять: цинк сульфїд – 0.1 кг, стибїй (III) сульфїд – 0.003 кг, з розрахунку на 0.099 кг готового продукту. Вихідні компоненти змішують у ступці протягом (0.5 ± 0.1) годин.

4.3.5 Пресування.

Перед початком роботи перевіряють прес-форму на відсутність задирок й ретельно протирають бязевим тампоном, змоченим спиртом. Шихту завантажують у прес-форму і пресують на пресі. Пресування таблеток ведуть при зусиллі преса не більш як 450кг, що відповідає тискові у пневмосистемі преса $(2.5 \pm 0.25) \text{ кг/см}^2$ за манометром. Після вивантаження таблетки прес-форму протирають тампоном, змоченим спиртом. Роботу на пресі та його обслуговування ведуть згідно інструкції з експлуатації пресів. Таблетки укладають у човник з кварцового скла.

4.3.6 Спїкання.

Спїкання проводять у трубчастій печі. Перед початком роботи перевіряють чистоту реактора. Човник з таблетками завантажують у реактор, а торці печі закривають гумовими корками: одна є суцільною, а друга - приєднаною до системи вакуумування та заповнення інертним газом. Для створення інертного середовища у робочому просторі реактора, останній продувають аргоном; для цього за допомогою форвакуумного насоса відкачують із системи повітря, після чого заповнюють її аргоном. Цю процедуру повторюють як мінімум, двічі. До балону з аргоном підключено систему очистки аргону від кисню та вологи. Вмикають нагрів печі. Температура у печі контролюється автоматично, згідно

заданої програми. Розігрів печі ведуть зі швидкістю $(200\pm 10)^{\circ}\text{C}$ / год. Спікання таблеток ПУМ ведуть за наступним режимом:

- розігрів печі до $(700\pm 50)^{\circ}\text{C}$ до появи білого нальоту на холодних частинах реактора;

- витримка при температурі $(700\pm 50)^{\circ}\text{C}$ протягом (4 ± 0.5) годин;

- вимкнення печі, охолодження у довільному режимі.

Роботу на печі та її обслуговування проводять згідно інструкції.

4.3.7 Охолодження й вивантаження продукту.

Вивантаження продукту проводять при температурі не вище 50°C .

4.3.8 Промивання і обпалення реактора.

Нальоти у реакторі спочатку вимивають за допомогою азотної кислоти, а потім – дистильованої води, просушують, а потім прожарюють у середовищі повітря при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Увага! Необхідно увімкнути витяжну систему.

4.3.9 Помел й просіювання продукту спікання.

Цинк сульфід, оброблений легуючою домішкою вміщують у ступку порціями не більш $0.02\text{--}0.025\text{кг}$, подрібнюють маточкою, а потім просіюють через сито. Крупну фракцію піддають додатковому помелу.

4.3.10 Помел і просіювання германію елементного

Германій елементний вміщують у ступку порціями не більш $0.002\text{--}0.0025\text{кг}$, подрібнюють маточкою, а потім просіюють через сито. Крупну фракцію піддають додатковому помелу.

4.3.11 Змішування компонентів

На технічних терезах беруть наважки вихідних компонентів та висипають у ступку. Наважки становлять: цинк сульфід – 0.095 кг , германій елементний – 0.0015 кг , з розрахунку на 0.090 кг готового продукту. Вихідні компоненти змішують у ступці протягом (0.5 ± 0.1) годин.

4.3.12 Пресування

Перед початком роботи перевіряють прес-форму на відсутність задирок й ретельно протирають бязевим тампоном, змоченим спиртом. Шихту завантажують у прес-форму і пресують на пресі. Пресування таблеток ведуть при зусиллі преса не більш як 450кГ , що відповідає тискові у пневмосистемі преса $(2.5\pm 0.25)\text{кГ/см}^2$ за манометром. Після вивантаження таблетки прес-форму протирають тампоном, змоченим спиртом. Роботу на пресі та його обслуговування ведуть згідно інструкції з експлуатації пресів. Таблетки укладають у човник з кварцового скла.

4.3.13 Спікання

Спікання проводять у трубчастій печі. Перед початком роботи перевіряють чистоту реактора. Човник з таблетками завантажують у реактор, а торці печі закривають гумовими корками: одна є суцільною, а друга - приєднаною до системи вакуумування та заповнення інертним газом. Для створення інертного середовища у робочому просторі реактора, останній продувають аргоном; для цього за допомогою форвакуумного насоса відкачують із системи повітря, після чого заповнюють її аргоном. Цю процедуру повторюють як мінімум, двічі. До балону з аргоном підключено систему очистки аргону від кисню та вологи. Вмикають нагрів печі. Температура у печі контролюється автоматично, згідно заданої програми. Розігрів печі ведуть зі швидкістю $(200\pm 10)^{\circ}\text{C}$ / год. Спікання таблеток ПУМ ведуть за наступним режимом:

- розігрів печі до $(600\pm 50)^{\circ}\text{C}$ до появи чорно-бурого нальоту на холодних частинах реактора;

- витримка при температурі $(600\pm 50)^{\circ}\text{C}$ протягом (4 ± 0.5) годин;

- вимкнення печі, охолодження у довільному режимі.

Роботу на печі та її обслуговування проводять згідно інструкції.

4.3.14 Охолодження й вивантаження продукту

Вивантаження продукту проводять при температурі не вище 50°C .

4.3.15 Контроль і упаковка готового продукту.

Готовий продукт ПУМ високочистого цинк сульфід аналізують на відповідність вимогам, що ставляться до готового продукту (табл.1,2). Партію таблеток ПУМ, що задовольняє за показниками якості, упаковують у поліетиленові пакети.

4.3.16 Відходи виробництва. Їх використання та знешкодження.

4.3.17 Перелік й характеристика відходів виробництва наведено у табл. 3.

5 МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

5.1 Визначення зовнішнього вигляду плівкоутворюючого матеріалу цинк сульфід.

Зовнішній вигляд матеріалу визначають візуально на матово-білому фоні за умов розсіяного денного світла шляхом порівняння з еталоном кольору

5.2 Визначення вмісту цинк й сульфурі методами хімічного аналізу. Загальні вимоги:

- відбір проб проводять за ГОСТ 3885;
- пробу попередньо подрібнюють до стану пудри в агатовій (яшмовій) ступці і ретельно перемішують;
- масу наважок аналізованої проби і проміжних продуктів аналізу, значення якої входять до формули розрахунку його результатів, а також матеріалів, що використовують для виготовлення стандартних розчинів, вимірюють з похибкою не більш 0.0002; масу інших допоміжних речовин не більш 0.01 г. при величині маси до 1 г та 0.10 – при величині у декілька грамів;
- об'єм розчинів, що відбирають до кількісних визначень, значення якого входять до формул розрахунку результатів аналізу, вимірюють градувальними піпетками і бюретками адекватної місткості (за температури $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) з похибкою, що не перевищує 0.1 ціни поділу шкали приладу, згідно вказівок ГОСТ 20292;
- об'єми розчинів (наливні) у мірних колбах встановлюють (за температури $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) з похибкою не більш як 0.01 см^3 при місткості колби 50 см^3 ; 0.20 см^3 – при місткості 100 см^3 та 0.30 см^3 – при місткості 250 см^3 (ГОСТ 1770);
- об'єми допоміжних розчинів, що використовуються при підготовці загального розчину до аналізу, вимірюють мірними циліндрами адекватної місткості з похибкою не більш ціни однієї поділки шкали (ГОСТ 1770).

5.3 Визначення масової частки (%) цинку

Цинк визначають тригонометричним титруванням у присутності індикатору еріохрому чорного Т.

5.3.1 Апаратура, реактиви, розчини

- терези ВЛА-200, 2 кл. ГОС24104
- колби мірні Г-250-2, ГОСТ 1770
- піпетки 2-1-50, ГОСТ 20292
- бюретки 1-2-25, ГОСТ 20292
- склянка ВН-200 ТС, ГОСТ 25336
- кислота хлороводнева (соляна), ГОСТ 3118, концентрована
- кислота нітратна (азотна), ГОСТ 4461, концентрована
- аміак, ГОСТ 3760, водний розчин 25% мас.
- амонію хлорид, ГОСТ 3773
- трилон Б (фіксанал), ТУ 6-09-2540
- стандартний розчин концентрації 0.025 моль/дм^3
- папір індикаторний універсальний рН 1.0-10.0 ТУ 6-09-1181
- еріохром чорний Т, ТУ 6-09-1760
- буферний розчин №1
- вода дистильована, ГОСТ 6709.

Таблиця 3 – З'єднаний перелік відходів й викидів в атмосферу від виробництва

Найменування відходу (викиду)	Найменування стадії, операції утворення відходу	Агрегатний стан	Норми утворення відходу, кг/кг	Куди спрямовуються відходи	Нормативні вимоги до чистоти відходу (викиду)			Фактична чистота відходу
					Найменування показника	Одиниці виміру	Норматив	
Відходи групи А:	Одержання ПУМ високочистого цинк сульфід		0.060 0.040		Вміст основної речовини			
Стибій (III) оксид - стибій (III) сульфід (порошок)	Стадія 4.3.5	твердий		Складається для вторинної переробки		%		
Стибій (III) сульфід – германій (пластинки)	Стадія 4.3.12	твердий		Складається для вторинного використання		%		
ПУМ високочистий цинк сульфід (нестандартні таблетки)	Стадія 4.3.12	твердий		Складається для вторинної переробки		%	>99,00	

5.3.2 Проведення аналізу

Наважку проби масою 0.1 г., зважену з похибкою не більше 0.0002 г. вміщують у склянку на 250 см³ соляної кислоти, нагрівають пробу на пісчаній бані до припинення виділення сірководню, приливають 5 см³ азотної кислоти й продовжують нагрівання до повного розчинення проби. Потім переносять у мірну колбу на 250 см³, доливають до мітки воду, перемішують.

Для титрування піпеткою відбирають аліквотну частину розчину об'ємом 50 см³, нейтралізують амоніаком до рН 5.0-6.0 охолоджують до кімнатної температури, приливають 10 см³ буферного розчину №1, додають індикатор еріохром чорний Т й титрують розчином трилону Б концентрації 0.25 моль/дм³ до переходу фіалкового забарвлення у синє.

5.3.3 Обробка результатів

Масову частку (% мас.) визначають за формулою:

$$\omega_{\text{Zn}}, \% \text{ мас.} = \frac{V \cdot 0.25 \cdot V_1 \cdot 65.57 \cdot 100^a}{g \cdot 100},$$

де V-об'єм розчину трилону Б концентрації 0.025 моль/дм³, що пішов на титрування, см³, g – маса наважки, г., V₁-загальний об'єм розчину, см³, а – об'єм аліквотної частини, см³, 65.57 – атомна (молярна) маса цинку, г/моль.

Припустиме розходження між результатами двох паралельних визначень не має перевищувати 0.6%.

5.4 Визначення масової частки сульфур

Вміст сульфур у цинк сульфіді визначають ваговим методом.

5.4.1 Апаратура, реактиви, розчини

- терези ВЛА-200, ГОСТ 24101
- секундомер С-І-2а, ГОСТ 5072, кл.3
- піч муфельна СНОЛ 1,6.25,1/9, ТУ 16-531.651, що забезпечує нагрівання до температури (800±50)°С
- циліндр 1.3.-50 ГОСТ 1770
- тиглі порцелянові №2, 3, ГОСТ 9147
- бром, ГОСТ 4109
- карбон тетрахлорид, ГОС 20288
- кислота хлороводнева (соляна), ГОСТ 3118, розведена 1:1
- кислота нітратна (азотна), ГОСТ 4461, концентрована
- барій хлорид безводний, ГОСТ 4108, розчин з масовою часткою 10%мас.
- вода дистильована, ГОСТ 6709.

5.4.2 Проведення аналізу

Наважку цинк сульфід масою 0.1 г., зважену з похибкою не більш ніж 0.0002 г., вміщують у склянку ємністю 150 см³, приливають 2.5 см³ концентрованої азотної кислоти й знову заливають на 15 хв. Після цього витримують на киплячій водяній бані до повного випарування броду, відкривають склянку й упарюють досуху.

До сухого залишку додають 1 см³ соляної кислоти (1:1), розводять водою до об'єму 100 см³, нагрівають до кипіння й осаджують сульфур розчином барію хлориду з масовою часткою 10%мас. Кип'ятять не менш 4 хвилин й залишають на ніч. Одержаний осад барію сульфату фільтрують крізь 2 фільтри «синя стрічка», промивають водою до негативної реакції на хлорид-іон у промивних водах (проба із аргентума нітратом), вміщують у зважений тигель суміш із фільтрами, спопеляють за температури (550±50)°С, прожарюють за температури (800±50)°С у муфельній печі, зважують.

5.4.3 Обробка результатів

Масову частку сульфуру (мас.%) розраховують за формулою:

$$\omega_s, \% \text{ мас.} = \frac{g_1 \cdot 0.1337 \cdot 100}{g}$$

де g_1 – маса осаду барію сульфату, г., g – маса цинку сульфідіду, г., 0.1373 – коефіцієнт перерахунку барію сульфату на сульфур.

Припустиме розходження між результатами двох паралельних визначень не має перевищувати 1%.

5.5 Визначення показника частини (відносної густини)

5.5.1 Визначення

Показник густини (P) – де відношення удаваної густини (d) матеріалу до його істино густини (d_0), визначають у відсотках

$$P, \% = \frac{d}{d_0} 100\%$$

удавану густину (d) – відношення маси зразка матеріалу до загального об'єму зразка (об'єм усіх пор включно) визначають методом гідростатичного зважування за ГОСТ 473.4 й ГОСТ 18847.

Істину густину (d_0) визначають класичним пікнометричним методом.

5.5.2 Апаратура, реактиви, розчини

- терези аналітичні ВЛА-200, ГОС 24104
- пристосування для гідростатичного зважування
- латунний кошик діаметром 50 мм й висотою 50 мм з сітки №7 за ГОСТ 3584
- сушильна шафа ШСС – 80П, ТУ 64-1-909
- ультратермостат УТ-15, за ГОСТ 15150-69
- насос форвакуумний з електроприводом НВЕ за ТУ 79РСФСР 102-80
- плитка електрична за ГОСТ 306-76
- ексикатор за ГОСТ 25330-82
- пікнометри скляні об'ємом 10 см³ за ГОСТ 2254-77
- склянки хімічні НН-100 за ГОСТ 25336 – 82
- термометр ТЛ-44-Б2 за ГОСТ 215-73
- ареометр за ГОСТ 18481-81, границі визначення 0.76-1.12 г/см³, точність виміру 0.002 г/см³
- ступки агатові- ареометр за ГОСТ 18481-81, границі визначення 0.76-1.12 г/см³, точність виміру 0.002 г/см³
- ареометр за ГОСТ 18481-81, границі визначення 0.76-1.12 г/см³, точність виміру 0.002 г/см³
- бензол, ч.д.а. за ГОСТ 5955 – 75
- толуол, ч.д.а. за ГОСТ 5789 – 78
- етанол (етиловий спирт) ректифікат найвищого очищення ГОСТ 5962-67
- тканина бавовна бязева за ГОСТ 11680-76

5.5.3 Проведення випробування

Для визначення удаваної густини (d) відбирають за ГОСТ 3885-73 три зразки випробуваного матеріалу (без тріщин) загальною масою не менш 7-10 г. зразки висушують до

постійно маси у сушильній шафі за температури $(120 \pm 50)^\circ\text{C}$, охолоджують й до зважування зберігають у ексикаторі.

Зважуваннями на повітрі визначають масу m , зразків. Похибка зважування тут й надалі 0.0002 г.

Для заповнення зовнішніх поверхонь зразка рідиною (водою, бензолом, толуолом) зразки кип'ятять у даній рідині протягом (50 ± 5) хв., охолоджують й витримують при температурі $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом (30 ± 5) хв. При кип'ятінні стежать, аби зразки не оголялися над рідиною.

Гідростатичним зважуванням визначають масу m_2 зразків, попередньо видаливши зі зразків надлишки рідини за допомогою зволоженої у даній рідині й віджатої бязі. Зважуванням на повітрі визначають масу m_1 зразків, насичених рідиною. Зважування проводять одразу ж після видалення надлишку рідини з поверхні зразка. При зважуванні зразків й латунних кошиків є неприпустимим утворення на них пухирців повітря й торкання їх до стінок посудини. Рівень рідини у склянці при зважуванні має бути постійним й не менш ніж 10 мм над зразком.

У зв'язку з високою чистотою матеріалу, значення істинної густини є величиною сталою для даного матеріалу. Значення d_0 визначають пікнометричним методом у разовому порядку. Визначають m_1 та m_2 пікнометра, де m_1 – маса пікнометра після промивання та сушки; та m_2 – маса пікнометра з рідиною, доведеної до постійної мітки, за контрольованої температури $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, підтримуваної за допомогою ультратермостата. Значення констант пікнометра визначають як середнє арифметичне значення трьох паралельних визначень m_1 та m_2 .

Відібрані зразки цинк сульфїду подрібнюють до вигляду пудри у агатовій ступці. Ретельно перемішують й висипають у сухий пікнометр, заповнюючи останній на 1/3-1/4 усього його об'єму. Зважуванням визначають масу сухого пікнометра m_3 . Масу зразка m знаходять за формулою:

$$m = m_3 - m_1 .$$

Пікнометр зі зразком заповнюють рідиною (водою, бензолом, толуолом) й видаляють повітря зі зразка та рідину вакуумуванням у вакуум-ексикаторі за допомогою форвакуумного насоса протягом (25 ± 5) хв. Потім пікнометр зі зразком виймають з вакуум-ексикатора, доповнюють попередньо дегазованою рідиною до мітки й доводять до заданої температури $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, вміщуючи на (30 ± 5) хв. у термостат. Після цього пікнометр зважують й встановлюють його масу m_4 .

5.5.4 Обробка результатів

Удавану густину d розраховують за формулою:

$$d = \frac{m \cdot d_p}{m_1 - m_2} ,$$

де d_p – густина рідини при температурі випробування, г/см^3 ; m , m_1 , m_2 , – маса зразка на повітрі, маса насиченого рідиною зразка на повітрі й у рідині.

Істинну густину зразка визначають за формулою:

$$d_0 = \frac{m}{V},$$

де m – маса зразка, г; V – об'єм зразка, см^3 , який визначають за масою рідини, витісненої зразком з пікнометра:

$$V = \frac{m + m_2 \cdot m_4}{d_p}.$$

Максимальна похибка вимірів не має перевищувати 0.01 г/см^3 . Істинну густину d_0 визначають як середнє арифметичне результатів трьох паралельних визначень, розбіг між якими не має перевищувати 5%.

Показник густини визначають за формулою:

$$P, \% = \frac{d}{d_0} 100\%.$$

6 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ, ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА, ВИРОБНИЧА САНІТАРІЯ

У процесі виробництва ПУМ високочистого цинк сульфід використовуються такі шкідливі речовини: цинк (II) сульфід, стибій (III) сульфід, германій елементний.

6.1. ПУМ на основі цинк (II) сульфід представляє собою компакту масу, токсичний, вибухо- й пожежобезпечний, діє на шкіру, верхні дихальні шляхи, очі, шлунково- кишківний тракт.

6.2 Гранично-припустима концентрація (ГПК) на цинк сульфід у повітрі робочої зони становить 5 мг/м^3 , клас небезпеки – III. ГПК для стибій (III) сульфід не встановлено; те ж стосується германію елементного; за ГОСТ 12.1.005-88 їх значення мають бути не більшими, ніж для цинк сульфід. Застосовані у виробництві сульфід цинку й стибію, а також елементний германій у повітрі робочої зони перебувають у вигляді пилу.

6.3. Технологічний процес проводять у приміщеннях, обладнаних приточно-витяжною вентиляцією згідно з вимогами ГОСТ 12.4.021-75, що забезпечують санітарно-гігієнічні вимоги; згідно ГОСТ 12.1.005-76 все виробниче обладнання має бути герметичним.

6.4 Для захисту органів дихання, слизової оболонки очей і шкіри необхідно користуватися індивідуальними засобами захисту і відповідною спеціальною одежею.

6.5 При роботі слід виконувати правила особистої гігієни. Заборонено приймання їжі і паління у робочих приміщеннях. Попередні й періодичні медичні огляди працюючих мають проводитися у терміни, встановлені Міністерством охорони здоров'я України.

6.6 При роботі з електрообладнанням необхідно строго виконувати правила з техніки безпеки.

7 ОХОРОНА ДОВКІЛЛЯ

7.1 При виробництві ПУМ високочистий цинк сульфід застосовуються й утворюються наступні шкідливі речовини:

- цинк (II) сульфід
- стибій (III) сульфід





германій елементний
стибій (III) оксид
германій сульфід (можливо).

Обладнання й організація технологічного процесу одержання ПУМ високочистого цинк сульфиду мають відповідати "Санітарним правилам організації технологічного процесу й гігієнічним вимогам до виробничого обладнання", затвердженим Міністерством охорони здоров'я України.

7.2 Контроль складу кількості промислових пилоутворюючих викидів й відходів виробництва ведеться за методиками, затвердженими Міністерством охорони здоров'я України спеціальними службами міста Одеси.

**Лабораторний регламент
на розробку способу одержання високочистого цинк сульфиду**

Склали:

Старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук	2016.10.25		І.Р. Магунов
Молодший науковий співробітник, кандидат хімічних наук	2016.10.25		Г.В. Нечипоренко
Провідний інженер	2016.10.25		Л.В. Садковська
Аспірант	2016.10.25		В.Е. Чигринов



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор-Головний конструктор

КП СПБ "Арсенал"

М.І.Лихоліт

"16" 05 2017 р.

ДОВІДКА

про використання корисної моделі

"Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів" (Патент України №91274 від 25.06.2014 р.)

Даною довідкою підтверджуємо використання наукових результатів корисної моделі Чигринова В.Е., Зінченка В.Ф., Мозкової О.В. "Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів" у відпрацюванні технологій виготовлення експериментальних зразків інтерференційних покриттів, які після створення технологій нанесення покриттів можуть бути застосовані при виготовленні оптичних елементів для оптичних приладів за тематикою робіт КП СПБ "Арсенал".

Начальник відділення 5

В.П.Соболь

Начальник лабораторії
відділення 5

Б.А.Горштейн



ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний конструктор

КПСБ "Арсенал"

М.І.Лихоліт

"16" 05 2017 р.

ДОВІДКА

про використання винаходу

"Матеріал для інтерференційних покриттів та тонкоплівкове одношарове покриття" (Патент України №107587 від 26.01.2015 р.)

Даною довідкою підтверджуємо використання наукових результатів винаходу Зінченка В.Ф., Чигринова В.Е., Мозкової О.В., Магунова І.Р. "Матеріал для інтерференційних покриттів та тонкоплівкове одношарове покриття", що базується на стибій сульфіді (Sb_2S_3) з добавкою елементного германію, яка забезпечує зростання механічної міцності покриття до групи 0, у відпрацюванні технологій виготовлення експериментальних зразків інтерференційних покриттів, які після створення технологій нанесення покриттів можуть бути застосовані при виготовленні оптичних елементів для оптичних приладів за тематикою робіт КП СБ "Арсенал".

Начальник відділення 5

В.П.Соболь

Начальник лабораторії
відділення 5

Б.А.Горштейн