

УДК 535.15.34 : 546.65/546.289.535.35

**В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, Г. В. Вольчак¹, О. В. Мозкова²,
С. В. Кулешов³**¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», науково-виробничо-технологічний комплекс 5, вул. Московська, 8, Київ, 02010, Україна,
e-mail: borisgor@i.com.ua³Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
проспект Палладіна, 32/34, 03680, Київ-142, Україна, e-mail: omelchuk@ionc.kar.net

КОМПОЗИТИ СИСТЕМ ГЕРМАНІЙ – ОКСИД МЕТАЛУ (M – In, Ge, Sn) – ОКСИД БОРУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРУ

Розроблено принципово новий тип матеріалів – композити на основі систем Германій – оксид металу для нанесення інтерференційних покриттів оптики ІЧ діапазону спектра. Утворення пари летких речовин і їх рекомбінація є характерним для сполук германію та деяких р-металів (In, Ge, Sn), що володіють різною леткістю в нижчому і вищому ступенях окиснення. Запропоновано введення стабілізуючої добавки B_2O_3 до систем $Ge - In_2O_3$ ($-GeO_2$, $-SnO_2$). Показано, що взаємодія між германієм, оксидом металу і B_2O_3 призводить до утворення складних оксидів типу боратів металів в різних ступенях окиснення, що стабілізує процес випаровування в вакуумі і конденсації на підкладці покриттів з необхідними оптичними та експлуатаційними властивостями.

Ключові слова: Германій, оксиди металів, Бор оксид, структура, спектральні характеристики

Матеріали для інтерференційних покриттів, або плівкоутворюючі матеріали на основі оксидів металів широко використовуються в оптиці видимого, ближнього й середнього ІЧ діапазонів спектру [1]. Останнім часом, крім індивідуальних сполук, все ширшого застосування набувають складні оксиди та композити для створення покриттів з потрібними оптичними й експлуатаційними властивостями. Серед останніх виділяються композити на основі систем типу Германій – оксид металу [2, 3]. Механізм їх термічного випаровування у вакуумі та наступній конденсації на підкладці полягає у хімічній взаємодії між компонентами у момент фазового переходу тверде тіло – пара (й навпаки). При цьому з двох слабколетких компонентів утворюються леткі речовини, що є характерним для сполук деяких металів (переважно р-типу), леткість яких є суттєво різною у вищому й нижчому ступенях окиснення. Розраховано термодинамічні параметри процесів й показано значне зниження температури випаровування композитів порівняно з вихідними компонентами [4].

Проте спроби застосування як GeO як одного з продуктів взаємодії, так і композитів $GeO - GeO_2$, $Ge - GeO_2$, $Ge - SnO_2$ для одержання покриттів з оксиду Германію виявилися не вельми успішними [3]. У перших двох випадках утворювалися покриття низької міцності, а у останніх двох – надто тонкі покриття через

необхідність застосування струму значно вищої сили, що, як наслідок, приводило до руйнування випарника.

Очевидно, вихід з ситуації мав би полягати у формуванні потрібної системи за кислотно-основними принципами. Дійсно, для стабілізації валентного стану Ge(II) в оксиді, який володіє амфотерними властивостями (з переважанням основних) слід підібрати як партнера оксид з виразними, але не надто сильними кислотними властивостями. При цьому він повинен мати досить низьку температуру топлення й водночас – високу (набагато вищу за таку для GeO) температуру кипіння (сублімації), середню за значенням в'язкість – аби не дозволяти розплаву вихлюпуватися з випарника або мішені й у той же час сприяти взаємодії з GeO або компонентами складніших систем. Таким ідеальним «компаньйоном» [5] для GeO виявився оксид Бору, температури топлення (460°C) та кипіння (2100°C) якого різняться майже на 1700°C. За фактором кислотності (χ) B_2O_3 поступається лише P_2O_5 , SO_3 [6]. B_2O_3 передбачено застосувати як добавку до систем Ge – In_2O_3 , Ge – GeO_2 , Ge- SnO_2 .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

ВИХІДНІ РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Складовими систем Ge – M_xO_y (M – Zn, In, Ge, Sn) були германій напівпровідникової чистоти марки ГЭ (Титаномagneзійовий комбінат, м. Запоріжжя), GeO_2 кваліфікації *ос.ч.*, ТУ01413-95-78 й In_2O_3 та SnO_2 кваліфікації *ос.ч.* виробництва Дослідного заводу ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України (м. Одеса). Джерелом B_2O_3 слугувала боратна кислота, H_3BO_3 марки 14-3 (вміст основної речовини не менш як 99,5 %). Вона є зручнішою у поводженні (м'які лушпайки), ніж плавлений B_2O_3 , який є вельми гігроскопічним й надто твердим. Препарат наявний у широкому продажу.

Зразки систем Ge – $In_2O_3 - B_2O_3$, Ge – $GeO_2 - B_2O_3$ та Ge – $SnO_2 - B_2O_3$, отримували змішуванням дрібнодисперсних компонентів, узятих у стехіометричному співвідношенні, пресуванням шихти у таблетки й наступною термообробкою при ~700°C у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі РНТС 80-450/15 (фірма Nabertherm, Німеччина) у середовищі інертного газу (Ar), додатково очищеного від слідів кисню й води за допомогою системи очищення (фірма Valco Instruments Co Ins., США). Термообробку зразків, що містять B_2O_3 , проводили у дві стадії. На першій стадії термообробка ведеться у вакуумі за тиску 10^{-2} атм.: при 250°C – 10 хв., при 300°C – 10 хв., при 350°C – 10 хв., при 400°C – 10 хв. Закінчення термообробки у вакуумі відбувається після повного зникнення пари води. Візуально це проявляється як відсутність конденсату на холодних кінцях реактора з кварцового скла. На другій стадії термообробки, яка проводиться в інертному середовищі газу аргону (при надлишковому тиску -1,05 – 1,1 атм.), відпал ведеться при повільному підвищенні температури печі. Стадії нагріву – 500, 600, 700°C – по 10 хв., 750°C – 30 хв. до появи темного нальоту на холодних частинах реактора. Потім проводять повільне охолодження печі до кімнатної температури. Плівкоутворюючі матеріали на основі систем Ge – $M_xO_y - B_2O_3$ являють собою плави чорного або темно-сірого кольору зі скляним блиском.

Вихідні компоненти та матеріали систем досліджували методами рентгенівського фазового аналізу (РФА) та ІЧ спектроскопії.

РФА зразків виконували на автоматизованій установці ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda=0,15418$ нм) порошковим методом. Реєстрацію дифрактограм проводили за схемою $\theta - 2\theta$ сканування з фокусуванням за Бреггом-Брентано у інтервалі кутів від 10 до 90 град. з кроком сканування 0,04-0,05 град. й експозицією у кожній точці 3-5 с. Для розшифровки й ідентифікування дифрактограм використовували базу даних JCPDS та комп'ютерні програми X-ray й Match. Додатково використано дані з Crystallography Open Database (COD) (COD inorganic compounds only) <http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>.

ІЧ спектри пропускання записували для зразків шихти та розтертих у порошок таблеток, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при 180°C CsI кваліфікації ос.ч (виробництво Інституту монокристалів НАН України, м. Харків) у масовому співвідношенні 1:20. Запис спектрів проводили на спектрофотометрі Frontier (фірма Perkin-Elmer, США) із Фур'є перетворенням у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000-200 cm^{-1} .

Таблетки випробували термічним випаровуванням у вакуумі. Тонкоплівкові покриття зі зразків досліджуваних систем наносили на нагріті до 150-200°C підкладки з кварцового скла різної форми (плоскопаралельні та клиноподібні пластини). Для цього таблетки з прожарених матеріалів випаровували у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $2-3 \cdot 10^{-3}$ Па резистивним шляхом (дія електричного струму силою до 120-140А) з молібденових випарників зі швидкістю нанесення покриття, як правило, у 30-35 нм/хв.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Система Ge – B_2O_3

У системі Ge – B_2O_3 взаємодія, скоріш за усе, відсутня. Дійсно, розраховане значення ΔG_{1000}° реакції між іншими двома компонентами квазітернарної системи за схемою:



становить +780 кДж/моль, тобто реакція є термодинамічно неможливою.

Система Ge – In_2O_3 – B_2O_3

У даній системі, аналогічно попередній, активними є лише підсистеми Ge – In_2O_3 та In_2O_3 – B_2O_3 . Згідно з раніше одержаними даними [7], у першій зі систем відбувається високотемпературна реакція за схемою:



в результаті якої, скоріш за усе, утворюється летка сполука In_2O , а залишок містить нелетку сполуку GeO_2 . У той же час, у другій підсистемі мають утворюватися складні оксиди. Дійсно, за даними [8], у цій системі утворюється сполука складу $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, або InBO_3 , що має температуру плавлення 1610°C. Дифрактограми зразків систем In_2O_3 – B_2O_3 та Ge – In_2O_3 – B_2O_3 представлено на рис.1, які є багатозонними.

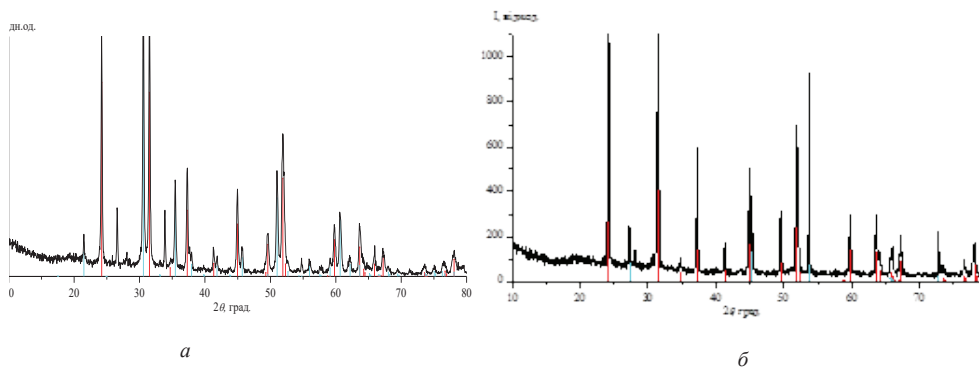


Рис. 1. Дифрактограми зразків систем $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (а)
та $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (б)

Fig. 1. Diffractograms of the specimens of the systems
 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (a) and $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (b)

Більшу частину зразка системи $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (рис.1,а) становить сполука InVO_3 зі структурою кальциту. Крім неї, значну кількість становить вихідна сполука In_2O_3 , що не прореагувала. Проблеми із синтезом ортоборату Індію, що не містить домішок інших фаз, підтверджують дані авторів [9]. Можливою причиною наявності значного вмісту In_2O_3 є неповнота реакції за умов експерименту. Справа у тому, що при тривалому прожарюванні зразка у інертному середовищі і в присутності відновника (скловуглець, з якого виготовлено посуд для синтезу) відбувається утворення і наступне випаровування леткої сполуки In_2O ; через це тривалість синтезу (1-2 год.) підбирали таким чином, щоб відбулося спікання зразка без суттєвих втрат компонентів. Звичайно, за такий короткий час реакція синтезу навряд чи відбувається повністю.

Натомість на дифрактограмах зразків системи $\text{Ge} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (рис.1,б) наявні лише піки, що відповідають фазам сполуки InVO_3 та (значно меншої інтенсивності) Ge , тобто In_2O_3 практично відсутній.

Поки що є незрозумілим, яким чином добавка елементного германію стабілізує складний оксид InVO_3 і як той впливає на фазовий склад і структуру.

Далі розглянемо вплив складу систем на характер їх ІЧ спектрів пропускання.

$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. При додаванні оксиду Бору до In_2O_3 характер ІЧ спектрів різко змінюється, що зумовлено появою, по-перше, коротких і міцних зв'язків В–О з коливаннями у діапазоні $1200-400\text{см}^{-1}$, а по-друге – зв'язків В–ОН (коливання у діапазоні $3200-1450\text{см}^{-1}$) завдяки здатності B_2O_3 до гідратації. Цікавим є факт батохромного зсуву коливань зв'язків In–О у системі $\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 2, криві 1, 3; таблиця), очевидно, через більшу їх довжину порівняно з такою у вихідному оксиді Індію.

Таблиця

Положення смуг поглинання в ІЧ діапазоні спектру зразків систем
Германій – оксид металу – оксид Бору

Table

Position of the absorbance bands of the specimens of the systems
Germanium – metal oxide – Boron oxide

| Зразок | Положення піків (хвильове число, см ⁻¹) | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--|--|-------|
| | 601,3 | 565,1 | 538,2 | 387,8 | 376,5 | 332,7 | 304,8 | 268,0 | | | | | 216,6 |
| In ₂ O ₃ | 3220,2 | 1453,7 | 1234,0 | 884,5 | 765,0 | 735,2 | 673,3 | 641,4 | 600,2 | | | | |
| In ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ | | | 537,4 | 431,1 | 370,9 | | 329,1 | | 227,4 | | | | 214,0 |
| Ge-In ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ | 3220,4 | 1449,8 | 1242,4 | 1196,2 | 1098,1 | 884,3 | 770,8 | 747,9 | 672,3 | 649,0 | | | |
| | | 548,3 | | 435,5 | 373,2 | | | 279,9 | 223,7 | 216,1 | | | |
| GeO ₂ | 586,2 | 552,1 | 516,8 | | 961,3 | 875,1 | | | 668,0 | | | | |
| | | | 960,5 | 876,8 | | 333,5 | | 251,2 | 210,8 | 203,0 | | | |
| Ge-GeO ₂ | 585,1 | 547,3 | 516,8 | | | 336,1 | | 251,3 | | | | | |
| | 3225,5 | 2351,9 | 1448,0 | 1257,4 | 1065,6 | 883,2 | 785,4 | 721,3 | 665,9 | | | | |
| Ge-GeO ₂ -B ₂ O ₃ | 548,1 | | | 426,2 | 336,0 | | | 261,6 | | | | | |
| | 630,6 | 588,2 | | | 302,4 | 264,2 | | | 208,6 | | | | |
| SnO ₂ | | | | | | | | | | | | | |
| | 596,5 | | 961,5 | 873,0 | | 302,9 | 264,7 | | 631,6 | | | | |
| Ge-SnO ₂ | 3219,9 | 2261,5 | 1464,3 | 1223,7 | 1197,6 | | | 884,7 | 794,9 | | | | |
| | 671,0 | 644,7 | 588,2 | 548,5 | 470,2 | 301,8 | 263,8 | 227,5 | 214,0 | 208,1 | | | |
| SnO ₂ -B ₂ O ₃ | 3220,6 | 2263,5 | 1457,5 | 1227,5 | 1196,7 | 1086,7 | 1049,7 | 884,3 | 798,2 | | | | |
| | 775,7 | 652,3 | | 548,2 | | 278,7 | 254,6 | | 209,5 | | | | |

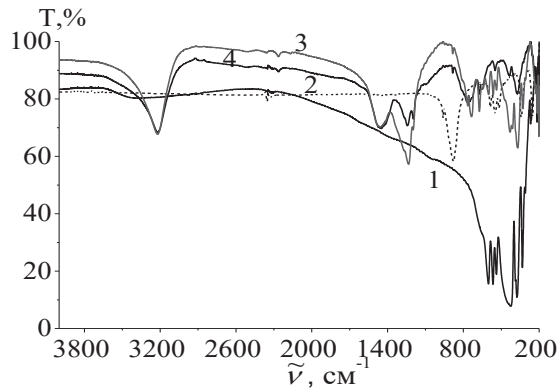


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання зразків системи Ge – In₂O₃ – B₂O₃:
1 – In₂O₃, 2 – Ge – In₂O₃, 3 – In₂O₃ – B₂O₃, 4 – Ge – In₂O₃ – B₂O₃

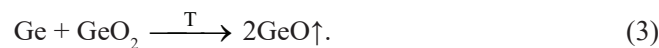
Fig. 2. IR transmittance spectra of the specimens of the system Ge – In₂O₃ – B₂O₃:
1 – In₂O₃, 2 – Ge – In₂O₃, 3 – In₂O₃ – B₂O₃, 4 – Ge – In₂O₃ – B₂O₃

Ge – In₂O₃ – B₂O₃. Вплив добавки Ge до системи In₂O₃ – B₂O₃ виявляється у зникненні певних піків, притаманних In₂O₃ і появи нових, очевидно, властивих GeO₂. Додавання Ge до системи In₂O₃ – B₂O₃ має ускладнити характер ІЧ спектрів зразків. Насправді ж ці зміни полягають у зменшенні кількості піків, що відповідають коливанням зв'язків In–O і певному зростанні кількості та інтенсивності піків зв'язків B–O. Натомість виявлено лише 1 пік, що відповідає коливанням зв'язків Ge–O.

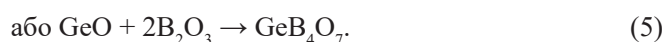
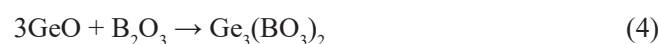
Система Ge – GeO₂ – B₂O₃

Дані про фазові рівноваги у системі GeO₂ – B₂O₃ відсутні. За аналогією до системи SiO₂ – B₂O₃ [8] можна вважати, що у даній системі хімічна взаємодія між компонентами не відбувається. Можливо, вони утворюють скло змінного складу та різними температурами склування. На користь цього свідчить близькість значень електронегативностей GeO₂ та B₂O₃ (~2,0 та 2,35, відповідно [6]). ІЧ спектри пропускання зразків системи Ge – GeO₂ – B₂O₃ представлено на рис. 3, таблиця.

Що стосується системи Ge – GeO₂, за даними [3] у ній відбувається ендотермічна реакція ($\Delta H_{298}^{\circ} = +45$ кДж/моль) за схемою:



В результаті реакції утворюється летка сполука – монооксид Германію, який, можливо, реагує з B₂O₃ з утворенням нестійких складних оксидів, наприклад:



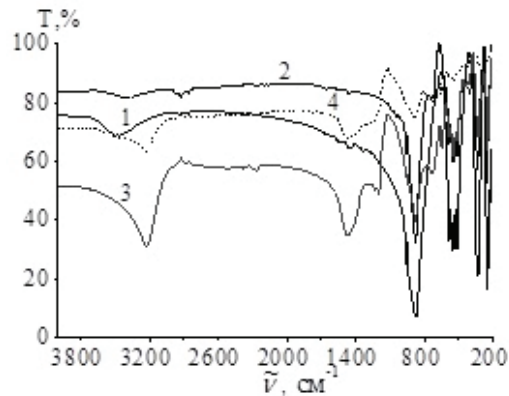


Рис. 3. ІЧ спектри пропускання зразків системи $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$:
 1 – GeO_2 , 2 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2$, 3 – $\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

Fig. 3. IR transmittance spectra of the specimens of the system $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$:
 1 – GeO_2 , 2 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2$, 3 – $\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

$\text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Додавання B_2O_3 до GeO_2 призводить до різкої зміни ІЧ спектроскопічної кривої останньої зі сполук, а саме: інтенсивність смуг поглинання, властивих GeO_2 , суттєво зменшується з певним гіпсохромним зсувом, натомість з'являються смуги у високочастотному діапазоні, характерні для B_2O_3 .

$\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Крім наявних у попередній системі характерних смуг поглинання, з'являються деякі нові. В цілому, ІЧ спектральна крива зразка є доволі розмитою, що вказує на можливе склування або аморфізацію у системі. Це стосується смуг поглинання як GeO_2 , так і B_2O_3 . Можливою причиною зазначених процесів є утворення аморфного GeO вже на стадії прожарювання.

Система $\text{Ge} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$

$\text{Ge} - \text{SnO}_2$. Систему досить детально вивчено раніше [3] методом ІЧ спектроскопії пропускання. Індивідуальний діоксид Стануму в ІЧ діапазоні спектру проявляє лише декілька піків, що відповідають коливанням зв'язків $\text{Sn}-\text{O}$, серед яких відзначається вельми широкий та інтенсивний пік при 630 cm^{-1} , решта ж 2 піки є вузькими й також вельми інтенсивними.

$\text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Додавання B_2O_3 до SnO_2 призводить до різкої зміни ІЧ спектральної кривої (рис. 4, таблиця). У спектрі з'являється велика кількість вельми інтенсивних смуг і піків, характерних для B_2O_3 .

Положення піків $\text{OH} -$ груп є близьким до таких у системах на основі In_2O_3 і B_2O_3 . Характерним є суттєве зменшення кількості та послаблення інтенсивності смуг коливань зв'язків $\text{Sn}-\text{O}$ та поява нових, вельми інтенсивних піків, зумовлених коливанням зв'язків $\text{B}-\text{O}$, віднесення яких є досить складним. Спостерігається суттєвий гіпсохромний зсув піків валентних коливань зв'язків $\text{Sn}-\text{O}$ відносно таких для SnO_2 (рис. 4, таблиця).

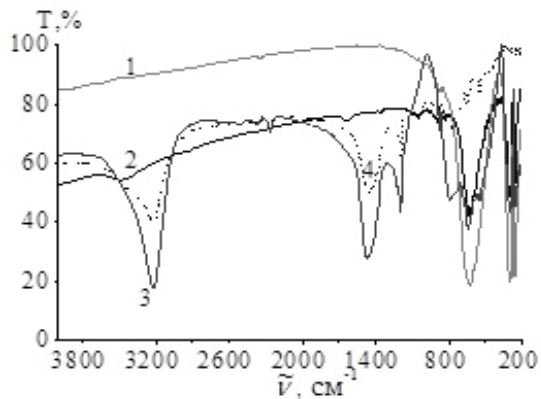


Рис. 4. ІЧ спектри пропускання зразків системи Ge – SnO₂ – B₂O₃:
1 – SnO₂, 2 – Ge – SnO₂, 3 – SnO₂ – B₂O₃, 4 – Ge – SnO₂ – B₂O₃

Fig. 4. IR transmittance spectra of the specimens of the system Ge – SnO₂ – B₂O₃:
1 – SnO₂, 2 – Ge – SnO₂, 3 – SnO₂ – B₂O₃, 4 – Ge – SnO₂ – B₂O₃

Ge – SnO₂ – B₂O₃, Крім наявних у попередній системі характерних смуг поглинання, на ІЧ кривих з'являються нові піки та зникають деякі інші. Смуг коливань, пов'язаних зі зв'язками Ge–O, однозначно не виявлено. Натомість кількість й інтенсивність піків, що відповідають коливанням зв'язків Sn–O, помітно зменшилась, до того ж у них також виявлено помітний гіпсохромний зсув; можливо, як і у попередній системі (Ge – GeO₂ – B₂O₃) це є відображенням аморфізації через утворення GeO, а також сполук Sn(II) (рис. 4, таблиця).

Ситуація з фазовими рівновагами у даній системі є багато в чому аналогічною попередній системі. Скоріш за все, хімічна взаємодія між компонентами системи SnO₂ – B₂O₃ не відбувається. Проте, через нездатність SnO₂ до склування, на відміну від GeO₂, характер фазових рівноваг, скоріш за все, є подібним до такого у системі TiO₂ – B₂O₃ [8] з кристалізацією відповідної стабільної фази. Що стосується системи Ge – SnO₂, згідно [3], у ній частково відбувається ендотермічна реакція ($\Delta H_{298}^{\circ} = +40$ кДж/моль) за схемою, аналогічною до (3):



Утворювані продукти реакції є леткими, але SnO значно поступається за леткістю монооксиду Германію, і тому його вміст є переважаючим. Саме SnO має реагувати з B₂O₃ з утворенням відносно стабільних сполук, можливо, за схемами:



завдяки чому рівновага реакції (6) має зсуватися у правий бік.

Випробування розробленого матеріалу на основі композитів зі стабілізуючою добавкою V_2O_3 (система $Ge - In_2O_3 - V_2O_3$) методом термічного випаровування у вакуумі дало наступні результати.

$Ge - In_2O_3 - V_2O_3$. Покриття нанесено при значеннях сили струму 120А протягом 15 хв. Спектр пропускання покриття на підкладці з кварцового скла вказує на область прозорості від 500 до 4500 нм.

$GeO_2 - V_2O_3$. Як показано вище, систему $Ge - GeO_2$ досліджено раніше [3], й встановлено її малу перспективність через надто низьку пружність пари та підвищену реакційну здатність GeO_2 щодо матеріалу випарника. Для з'ясування впливу добавки V_2O_3 на поведінку GeO_2 проведено попереднє випробування системи $GeO_2 - V_2O_3$ шляхом термічного випаровування у вакуумі при силі струму через випарник у 130А. Встановлено, що система не витримала випробування: задовго до встановлення стаціонарного стану випаровування, тобто до досягнення тиску пари у 1Па, випарник було зруйновано, очевидно, через взаємодію його з GeO_2 .

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз стану розробки композитів на основі систем Германій – оксид металу для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру й встановлено перспективність використання як оксидів металів In_2O_3 , GeO_2 , SnO_2 .

2. Уведення стабілізуючої добавки V_2O_3 до оксидних композитів суттєво впливає на фазовий склад та спектральні характеристики систем $Ge - M_xO_y - V_2O_3$, де $M_xO_y - In_2O_3$, GeO_2 , SnO_2 , що свідчить про певну хімічну взаємодію між компонентами систем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бубис І.Я., Вейденбах В.А., Духопел І.І., Зубаков В.Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.
2. Pal U., Casarrubias – Segura G., Zarate-Corona O. Preparation of Ge/ZnO nanocomposites by radio frequency alternate sputtering // Solar energy materials & solar cells. – 2003. – Vol. 76, N 3. – P. 305-312. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(02\)00282-9](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(02)00282-9)
3. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозгова О.В., Магунов І.Р., Садковська Л.В. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем $GeO-GeO_2$ та $Ge-GeO_2(SnO_2)$ // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 91-95.
4. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Тимухін Є.В. CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ – діапазону спектра (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 307-315.
5. Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Магунов І.Р., Мозгова О.В. Монооксид германію – перспективний матеріал інтерференційної оптики інфрачервоного діапазону спектру // Вопросы химии и хим. технол. – 2018. – № 6. – С. 29-33.
6. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухін Є.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений : монография / Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
7. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Нечипоренко Г.В., Стоянова І.В., Садковська Л.В. Спектроскопічне дослідження взаємодії у системах $Ge-In_2O_3-M_xO_y$ ($M-Sn(IV)$, La, Sm, Eu) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т.18, № 3– С. 347-353.
8. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып.5.Двойные системы.Ч.1 / Отв. ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. – 284 с.
9. Pottier M.J. Sur l'amélioration des conditions de synthèse d'orthoborates pur a l'état de poudres microcristallines // С.г. Acad.Sci., С. – 1976. – Vol. 282, N 3. – P. 157-159.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2020

**В. Ф. Зинченко¹, И. Р. Магунов¹, А. В. Вольчак¹, О. В. Мозковая²,
С. В. Кулешов³**

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

²Казенное предприятие специального приборостроения «Арсенал»,
научно-производственный-технологический комплекс 5, ул. Московская, 8,
Киев, 02010, Украина, e-mail: borisgor@ukr.net

³Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
проспект Палладина, 32/34, 03680, Київ-142, Украина, e-mail: omelchuk@ionc.kar.net

КОМПОЗИТЫ СИСТЕМ ГЕРМАНИЙ – ОКСИД МЕТАЛЛА (M – In, Ge, Sn) – ОКСИД БОРА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ ИК ДИАПАЗОНА СПЕКТРА

Разработан принципиально новый тип материалов – композиты на основе систем германий – оксид металла для нанесения интерференционных покрытий оптики ИК диапазона спектра. Образование пары летучих веществ (одно из которых – германий монооксид) и их рекомбинация характерны для соединений германия и некоторых р-металлов (In, Ge, Sn), обладающих различной летучестью в низшей и высшей степенях окисления. Предложено введение стабилизирующей добавки B_2O_3 к системам, в частности, $Ge - In_2O_3$ ($-GeO_2, -SnO_2$). Показано, что между B_2O_3 , обладающим кислотными свойствами, и In_2O_3 преимущественно основной природы происходит взаимодействие, приводящее к образованию сложнооксидного соединения – ортобората индия состава $InBO_3$. Этот факт находит свое подтверждение методом рентгеновского фазового анализа и ИК спектроскопии пропускания. Установлено, что добавка B_2O_3 не только влияет на фазовый состав образцов, но и на положение колебательных полос In_2O_3 . В свою очередь, наличие элементного германия в системе приводит к увеличению содержания $InBO_3$, причина чего остается не выясненной. В то же время в системах $Ge - GeO_2(SnO_2) - B_2O_3$ образование тройных соединений не установлено. Скорее всего, в первой из систем имеет место стеклообразование, в то время, как в системе с SnO_2 визуально наблюдается расслоение в жидкой фазе и образование фаз неустановленного состава. Частичные испарения в вакууме разрушают материал испарителя из-за весьма высоких температур процессов. Напротив, систему $Ge - In_2O_3 - B_2O_3$ удалось успешно испарить и получить довольно прочное покрытие. Очевидно, взаимодействие между германием, оксидом металла и B_2O_3 приводит к образованию сложных оксидов типа боратов металлов в различных степенях окисления, что стабилизирует процесс испарения в вакууме и конденсации на подложке покрытий с необходимыми оптическими и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: германий, оксиды металлов, бор оксид, структура, спектральные характеристики.

**V. F. Zinchenko¹, I. R. Magunov¹, G. V. Volchak¹, O. V. Mozkova²,
S. V. Kuleshov³**

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

²State Enterprise for Special Instrument Making «Arsenal», 8, Moscovska Street, 02010, Kyiv,

Ukraine, e-mail: borisgor@ukr.net

³V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, 32/34, Palladina Av., 03680, Kyiv, Ukraine, e-mail: omelchuk@ionc.kar.net

COMPOSITES OF THE SYSTEMS GERMANIUM – METAL (M – In, Ge, Sn) OXIDE – BORON OXIDE AS PROSPECTIVE MATERIALS FOR INTERFERENCE OPTICS OF AN IR SPECTRUM RANGE

A fundamentally new type of materials – composites based on the Germanium- metal oxide systems – for applying interference coatings of IR spectral optics has been developed. The formation of a pair of volatile substances (one of them being Germanium monoxide), and their recombination is characteristic of compounds of Germanium and some p-metals (In, Ge, Sn), which have different volatilities in the lower and higher oxidation states. The introduction of a stabilizing additive B₂O₃ to systems Ge – In₂O₃ (-GeO₂, -SnO₂) is proposed. It has been shown that between B₂O₃, which has acidic properties and In₂O₃, mainly of a basic nature, an interaction occurs that results in the formation of a complex oxide compound, Indium orthoborate of the InBO₃ composition. This fact is confirmed by X-ray phase analysis and IR transmission spectroscopy. It has been established that B₂O₃ addition not only affects the phase composition of the samples, but also the position of the In₂O₃ vibrational bands. In turn, the presence of elemental Germanium in the system results in an increase in InBO₃ content, the reason for which remains unclear. At the same time, the formation of ternary compounds in Ge – GeO₂ (SnO₂) – B₂O₃ systems has not been established. Most likely, glass formation takes place in the first of the systems, while in the system with SnO₂, immiscibility in the liquid phase and the formation of phases of unknown composition are visually observed. Partial systems GeO₂ (SnO₂) – B₂O₃ during evaporation in vacuum destroy the material of the evaporator due to very high temperatures of the processes. On the contrary, the Ge- In₂O₃ – B₂O₃ system was successfully evaporated and a fairly strong coating was obtained. Presumably the interaction between Germanium, metal oxide and B₂O₃ results in the formation of complex oxides such as borates of metals in various oxidation states, which stabilizes the evaporation process in vacuum and condensation of the coating with the necessary optical and operational properties.

Keywords: Germanium, metal oxides, Boron oxide, structure, spectral characteristics.

REFERENCES

1. Bubis I.YA., Veydenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznetsov S.M., Lisitsyn Iu.V., Okatov M.A., Petrovskiy G.T., Pridatko G.D., Sergeyev L.V., Smirnov V.I., Suykovskaya N.V., Torbin I.D., Chudin B.A. *Spravochnik tekhnologa-optika*. Pod obshch. red. Kuznetsova S.M. i Okatova M.A. [Directory for optics technologist] Ed. Kuznetsov S.M. and Okatov M.A. Leningrad, Mashinostroyeniye. 1983, 414 p. (*in Russian*)
2. Pal U., Casarrubias – Segura G., Zarate-Corona O. *Preparation of Ge/ZnO nanocomposites by radio frequency alternate sputtering*. Solar energy materials & solar cells, 2003, vol. 76, no 3, pp. 305-312. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(02\)00282-9](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(02)00282-9)
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Sadkovska L.V. *Vplyv vzayemodiyi na optychni vlastyivosti kompozytiv system GeO–GeO₂ ta Ge–GeO₂(SnO₂)* [Influence of interaction on the optical properties

- of composites of GeO-GeO₂ and Ge-GeO₂(SnO₂) systems] Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal, 2013, vol. 79, no 10, pp. 91-95. (in Ukrainian)
- Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Timukhin Ye.V. CVD – kompozyty yak perspektyvni materialy dlia interferentsiynoi optyki ICh diapazonu spektru (ogliad) [CVD – composites as perspective materials for interference optics of an IR spectrum range (review)], Fizyka i Khimiia tvergoho tila, 2015, vol.16, No2, pp.307-315 (in Ukrainian).
 - Zinchenko V.F., Sobol V.P., Magunov I.R., Mozgova O.V. Monoosid Germaniu yak perspektyvnyy material dlia interferentsiynoi optyki infrachervonoho spectral'noho diapazonu [Germanium monoxide as a promising material for interference optics of infra-red spectral range] Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii, 2018, no 6, pp. 29-33. (in Ukrainian)
 - Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. Kislотно-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soedineniy : monografiia [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I.Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian)
 - Zinchenko V.F., Magunov I.R., Nechyporenko G.V., Stoyanova I.V., Sadkovska L.V. Spectroscopiche doslidzhennia vzaiemodii u systemakh Ge-In₂O₃-M_xO_y (M-Sn(IV), La, Sm, Eu) [Spectroscopic research of interaction in the systems Ge-In₂O₃-M_xO_y (M-Sn(IV), La, Sm, Eu), Fizyka i Khimiia tverdogo tila, 2017, vol. 18, no 3, pp. 347-353 (in Ukrainian)
 - Diagrammy sostoyaniya sistem tugoplavkikh oksidov: Spravochnik. Vyp.5. Dvoynnye sistemy. Ch.1. Otv.red. F.Ia.Galakhov [Diagrams of state of the systems of refractory oxides: Directory. Iss.5 Binary systems. P.1] Ed. F.Ia. Galakhov. Leningrad, Nauka, 1985, 284 p. (in Russian)
 - Pottier M.J. Sur l'amelioration des conditions de synthese d'orthoborates pur a l'etat de poudres microcristallines. C.r. Acad.Sci., C., 1976, vol. 282, no 3, pp.157-159.