

УДК 539.213.1:546.47/546.221.1:546.289 + 541.13.136

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук²¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net;²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2 Дворянська вул.,
м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

CVD-КОМПОЗИТИ ТА СОЛЬОВІ РОЗЧИНИ-РОЗПЛАВИ: СХОЖІСТЬ ТА ВІДМІННОСТІ

Встановлено певну подібність термодинаміки обмінних реакцій випаровування CVD – композитів типу Германій – халькогенід металу (ZnS), з одного боку, та розчинення речовин у сольовому розплаві – іншого. Обидва процеси є ендотермічними, а суттєву роль у їх перебігові відіграє ентропійна складова вільної енергії. Проте, через відмінність між глибоким вакуумом та сольовим розплавом наявні й відмінності, що полягають у можливості вторинної реакції комплексоутворення у другому випадку, що є неможливим у вакуумі. Суттєве значення у зворотних реакціях конденсації пари на підкладці та осадження мікрочастин при кристалізації з розплаву набувають кінетичні фактори, які є суттєво відмінними у зазначених процесах.

Ключові слова: CVD-композити, сольові розплави, термодинаміка, випаровування й конденсація, розчинення й кристалізація

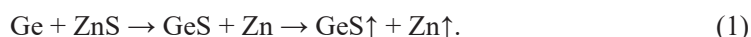
Поняття CVD (Chemical Vapor Deposition, тобто осадження хімічної пари) виникло нещодавно для позначення процесів взаємодії, що відбувається між компонентами газової суміші і призводить до утворення твердого осаду або плівкового покриття. Так, за цим методом одержують сульфід Цинку вельми високої чистоти, причому як вихідні газуваті компоненти використовують H_2S та пару Цинку [1].

Останнім часом розроблено новий варіант цього процесу, так би мовити, «анти CVD», у якому як компоненти застосовують тверді, слабо леткі речовини. Так, ще у минулому сторіччі запропоновано систему Ge-ZnS, яка випаровується конгруентно при певному (1:1) молярному співвідношенні [2]. Згодом було розроблено цілу низку такого роду систем, одним з компонентів яких слугував елементарний Германій, а другим – халькогенід або оксид певного металу (Цинку, Індію, Стануму, Стибію тощо) [3–7]. Було запропоновано механізм термічного випаровування такого роду композитів, які названо CVD – композитами. Справа у тому, що при нагріванні їх за достатньо високої температури та глибокого вакууму відбувається утворення вельми летких продуктів (сполук та простих речовин), які при конденсації на холодних частинах випарної камери утворюють вихідні речовини іншого дисперсного складу [8].

Сольові розчини-розплави відомі достатньо давно, найчастіше – це системи на основі галогенідів (фторидів, хлоридів, бромідів та йодидів) лужних й лужноземельних металів. Значно рідше застосовують як розчинники солі оксигенвмісних кислот, а саме, нітрати, сульфати, карбонати лужних металів та луѓи (NaOH, KOH) тощо. Луѓи та карбонати лужних металів вважаються «гарними» розчинниками, решта – «поганими» [9]. Саме останні привертають найбільшу увагу дослідників, оскільки через незначну розчинність вони більше нагадують розведені водні розчини й ідеальні розчини взагалі.

1 ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСІВ

Як зазначалося вище, одним з найперших CVD – композитів було створено на основі системи Ge-ZnS, яку запропоновано для отримання покриття зі змінним показником заломлення – від 2,2 (ZnS) до 4,0 (Ge). Розглянемо докладніше механізм випаровування CVD – композиту даного складу. Проблема полягає у тому, що умовні температури ($T_p=10^{-5}$ атм.) для складових композиту – Ge(1410 °C) та ZnS(828 °C) є дуже різними. Це мало б призводити (за відсутності хімічної взаємодії між компонентами) до того, що значення тиску насиченої пари Ge було б більшим, ніж у ZnS у $\sim 100\,000$ разів. За таких умов мав би випаровуватися лише ZnS, тоді як Ge мав би залишатися незмінним у випарнику. Однак, експериментально встановлено, що у діапазоні складу від 0 до 45 % мас. Ge відбувається спільне випаровування компонентів. Більш того, при меншому вмісті залишковою фазою є ZnS, а при більшому – Ge. Таким чином, композит поводить себе подібно сполучі певного складу, а саме, ZnS: Ge = 1:1, що відповідає 42,6 %мас. Ge. Отже, логічно випливає висновок про хімічну взаємодію між компонентами композиту за схемою:

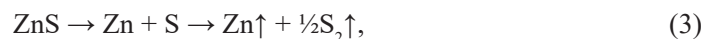


Як показують термодинамічні розрахунки, перший ступінь реакції (1) відбувається з $\Delta G_{298}^{\circ} = +135$ кДж/моль, у той час як реакція (1) в цілому потребує $\Delta G_{298}^{\circ} = +442$ кДж/моль. Отже, обидва процеси є термодинамічно не вигідними і за стандартних умов не мають відбуватися. Проте за умов глибокого вакууму ($P=10^{-5}$ атм.) завдяки ентропійному факторові:

$$T_{\text{ум.}} \Delta S = -RT_{\text{ум.}} \ln K_p \quad (2)$$

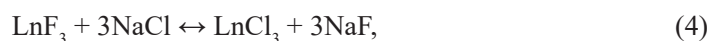
реакція стає цілком можливою ($\Delta G \leq 0$).

Більш того, відомо, що випаровування окремого компонента, а саме, ZnS відбувається з цілковитим розкладанням на атоми Zn та S₂ за схемами:



а значення ΔG_{298}° першого ступеня реакції (3) становить +203 кДж/моль (тобто є значно вищим за таке для реакції (1)). Звідси випливає, що $T_{\text{ум.}}$ для CVD – композиту має бути значно нижчим, ніж для ZnS й, звісно, Ge. Значення $T_{\text{ум.}}$ можна розрахувати за рівнянням (2); вони становлять у першому наближенні 577 °C для CVD – композиту та 825 °C для Zn S.

Щось подібне має місце при розчиненні сполук, приміром, фторидів лантанідів у такому «поганому» розчинникові, як розплав еквімолярного складу NaCl–KCl [10]. Дійсно, при розчиненні має працювати відоме ще з часів алхіміків правило «подібне у подібному». Так, CaCl₂ має певною мірою розчинятися у NaCl або KCl і т.ін. через наявність спільного аніону Cl⁻ в їхньому складі. Натомість фториди лантанідів LnF₃, що не містять спільних з компонентами розчинника йонів (Cl⁻ або Na⁺ чи K⁺), в принципі є нерозчинними. Проте, вони більшою чи меншою мірою розчиняються у хлоридному розплаві через перебіг обмінних реакцій, наприклад, такої:



в результаті якої утворюються розчинні сполуки зі спорідненими до розчинника йонами. Розраховані значення ΔG_{973}° обмінних реакцій становлять додатні значення – від +150 до +220 кДж/моль, тобто вони є термодинамічно забороненими. І знову ж таки рушійною силою процесу стає додатковий фактор – ентропійний, тобто:

$$T\Delta S_{\text{розв.}} = -RT\ln K_x, \quad (5)$$

де x – молярна частка розчинної речовини, K_x – константа рівноваги реакції (4), $\Delta S_{\text{розв.}}$ – зміна ентропії при розведенні розчину – розплаву від $x = 1$. Звичайно, значення T має бути таким, за якого розчинник, тобто розплав NaCl-KCl перебуває у рідкому стані (про агрегатний стан фторидів лантанідів не йдеться через значно вищі температури їх плавлення).

Рівняння (5) можна використовувати для розрахунків не умовної температури, як у випадку CVD-композитів, а розчинності фториду металу або якоїсь іншої сполуки як мольної частки відносно усіх компонентів. Значення x у випадку LnF_3 варіюють у межах від $2,2 \cdot 10^{-4}$ для DyF_3 до $2,5 \cdot 10^{-3}$ для LaF_3 . При таких невеличких значеннях x можна нехтувати зміною складу вихідної системи через реакції розчинення.

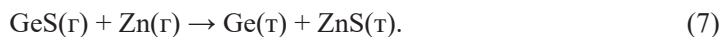
Слід зазначити ще одну відмінність у термодинаміці процесів випаровування CVD-композитів та розчиненні малорозчинних сполук у «поганому» сольовому розплаві-розчинникові. Оскільки у першому випадку середовищем є розріджена атмосфера (вакуум), ймовірність зіткнень й вторинних реакцій при прольоті молекул від випарника до стінок камери й підкладки є вельми незначною. Натомість у сольовому розчині-розплаві середовище становить сам сольовий розплав. Через незначний вміст «молекул» продуктів подвійного йонного обміну їх зіткнення між собою також є малоімовірним, хоча й не з нульовою ймовірністю. Проте, взаємодія (зіткнення) з оточуючими їх «молекулами» розчинника є майже вірогідною (тобто з ймовірністю, близькою до 1). Якщо частинки розчинника й розчинної речовини є схильними до хімічної (донорно-акцепторної) взаємодії, наприклад, KCl та LnCl_3 , вони утворюють комплексні сполуки, наприклад, за схемою:



Оскільки «молекули» LnCl_3 зв'язуються у комплекс, рівновага обмінної реакції (4) зсувається у правий бік, що сприяє зростанню розчинності фториду лантаніду.

2. КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ КОНДЕНСАЦІЇ ПАРИ CVD-КОМПОЗИТУ НА ПІДКЛАДЦІ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР У СОЛЬОВИХ ПЛАВАХ

Кінетику процесів конденсації пари речовин різного складу у загальному вигляді розглянуто в роботах [11,12]. Розглянемо особливості поведінки пари CVD-композиту при конденсації на підкладці на прикладі тієї ж згаданої системи Ge-ZnS. Хімічні реакції, які відбуваються при цьому, можна відобразити схемою:



У випадку конденсації пари ZnS процес можна записати таким чином:



При порівнянні зазначених процесів слід мати на увазі наступне. В обох випадках перед тим, як утворити кристали $\text{ZnS} + \text{Ge}$ або ZnS , слід розірвати зв'язки $\text{Ge}=\text{S}$ першої з молекул або $\text{S}=\text{S}$ – у другій молекули. Енергії розриву цих зв'язків становлять, відповідно, 551 та 425 кДж/моль (при 298 К) [13]. Отже, реакція між молекулами GeS та Zn має йти повільніше, ніж між молекулами Zn та S_2 . Крім того, оскільки $T_{\text{ум.}}$ для композиту Ge-ZnS є значно нижчою, ніж для ZnS , кінетична енергія молекул продуктів дисоціації у першому випадку є також суттєво нижчою, ніж у другому. Як наслідок, реакція (7) має йти повільніше порівняно з (8), що забезпечує більше пересичення пари $\text{GeS}+\text{Zn}$ порівняно з $\text{Zn}+\text{S}_2$. Це, як відомо, сприяє наноструктуруванню першої з систем і, навпаки, побудові кристалічної решітки ZnS . Дійсно, при конденсації пари ZnS на підкладках з будь-якого матеріалу й за будь-якої товщини, як правило, утворюється полікристалічне покриття з найбільш стабільної модифікації ZnS (сфалериту). Натомість при конденсації пари CVD-композиту утворюється рентгеноаморфне покриття [14], що характеризується наявністю на дифрактограмі лише широкого, розмитого гало й відсутністю будь-яких рефлексів. Можливо, що у випадку конденсації пари CVD-композитів значну роль відіграє виключно висока здатність самого германію до утворення аморфних покриттів [15]. Не слід виключати при цьому утворення метастабільних шаруватих гексагональних структур типу германену [16]. Швидким охолодженням (краще – гартуванням) сольових розчинів-розплавів можна «заморозити» частинки розчинної речовини у матриці застиглого сольового плаву. Ці процеси у загальному вигляді можна записати наступним чином:



Слід зазначити, що ці процеси мають відбуватися у два етапи: а) повільний; б) швидкий. Повільному процесові відповідає зниження температури від заданої до температури кристалізації. У цьому проміжку розчинність LnF_3 у сольовому розплаві знижується поступово, що призводить до утворення й випадання в осад доволі крупних частинок. На їхній поверхні формується захисний шар з йонів $[\text{LnCl}_4]^-$, які перешкоджають злипанню частинок. По досягненні температури повної кристалізації розплаву процес випадання в осад частинок LnF_3 стає лавиноподібним, що сприяє утворенню наночастинок і субмікронних частинок через значне пересичення розчинів, які зберігають свої розміри завдяки захисним оболонкам та застиглому плаву.

Отже, через різні умови конденсації пари CVD-композиту на підкладці й кристалізації наночастинок розчинної речовини у сольовому розплаві вони суттєво різняться між собою. Проте, описані вище риси схожості цих двох типів об'єктів є беззаперечними й потребують уваги дослідників.

ВИСНОВКИ

Випаровування CVD – композитів типу Ge-ZnS у вакуумі та розчинення різних сполук у сольовому розплаві є певною мірою подібними через ендотермічний ха-

рактир і значну роль ентропійної складової. Розчиненню сприяє й комплексоутворення між одним з продуктів обмінної реакції та компонентом сольового розплаву, що відсутнє у випадку випаровування й у чому полягає суттєва відмінність зазначених систем.

При конденсації пари CVD – композиту на підкладці, як і при кристалізації сольового розчину-розплаву суттєву роль, крім термодинамічних параметрів, відіграють кінетичні фактори. Проте, обидва процеси суттєво розрізняються за кінетикою перебігу, а отже структурними параметрами конденсату на підкладці та частинок утвореного осаду в сольовому плаві.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- McCloy J. International development of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide // Proc.of SPIE.–2007.– Vol. 6545.– P. 654503-(1–12).
- Антонович В.П., Стоянова І.В., Винарова Л.І., Кочерба Г.І., Иванова Е.С. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge // Журн. аналит. химии.– 1994.– Т. 49, № 7.– С. 764–768.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Тімухін С.В., Садковська Л.В. Вплив взаємодії у системі ZnSe-Ge на властивості композитів та одержаних з них тонкоплівкових покриттів // Фізика і хімія твердого тіла.– 2012.– Т. 13, № 3.– С. 785–789.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Садковська Л.В. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем GeO–GeO₂ та Ge–GeO₂(SnO₂) // Укр. хім. журн.– 2013.– Т. 79, № 10.– С. 91–95.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р., Мозкова О.В. Оптичні властивості композитів систем EuX (X - S, Se) – Ge та одержаних з них покриттів // Укр. хім. журн.– 2014.– Т. 80, № 1.– С. 15–19.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р., Стоянов А.О. Влияние взаимодействия в системах M₂Se₃ (M–In, Sb)–Ge на свойства тонкопленочных покрытий // Укр. хім. журн.– 2014.– Т. 80, № 8.– С. 96–100.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р., Стоянова І.В. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі Sb₂S₃–Ge // Фізика і хімія твердого тіла.– 2014.– Т. 15, № 2.– С. 366–371.
- Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболь В.П., Белявіна Н.М. Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD // Фізика і хімія твердого тіла.– 2011.– Т. 12, № 2.– С. 433–437.
- Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тімухін Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография.– Одесса: Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, 2016.– 144 с.
- Зінченко В.Ф., Срьомін О.Г., Вольчак Г.В., Стоянова І.В. Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF₃ (Ln - La+Lu) // Вісник Львівського університету. Серія хімічна.– 2020.– № 61, Ч. 2.– С. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
- Смакула О. Монокристали: вирощування, виготовлення та застосування. За ред. В. Козирського і В. Шендеровського.– Київ: Рада, 2000.– 428 с.
- Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури: Навч. посібник.– Львів: Вид-во Національного університету «Львівська політехніка», 2009.– 580 с.
- Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник / Под общ.ред В. А. Рабиновича. Ленинград: Химия, Ленинградское отд., 1983.– 392 с.
- Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Тімухін С.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.
- Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O. V. Structural and spectral features of Germanium – based interference optics for infrared range of spectrum // Phys. Chem. Solid State.–2012.– Vol. 13, N1.– P. 197–200.
- Dávila M.E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., and Le Lay G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene // New J. Phys.– 2014.– Vol. 16.– P. 095002.

Стаття надійшла до редакції 29.04.2021

В. Ф. Зинченко¹, В. В. Менчук²

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

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2 Дворянская ул., г. Одесса, 65026, Украина, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

CVD-КОМПОЗИТЫ И СОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ-РАСПЛАВЫ: СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ

Рассмотрены общие черты и специфические особенности термодинамики процессов, протекающих при испарении CVD (Chemical Vapor Deposition) – композитов на основе систем германий – халькогенид металла и растворения малорастворимых соединений в солевых расплавах. Суть обоих процессов заключается в протекании обменных реакций между исходными компонентами с образованием легколетучих веществ в первом случае и хорошо растворимых соединений – во втором. Оба процесса являются по своей термохимической сути эндотермическими, а их протеканию способствует энтропийная составляющая, роль которой возрастает с повышением температуры, углублением вакуума в случае CVD – композитов и разбавлением солевого раствора – расплава. Установлены также особенности, обусловленные различием вакуума и солевого расплава по своей природе. Если взаимодействием молекул в разреженном молекулярном паре продуктов испарения практически можно пренебречь, то в солевом растворе-расплаве как в высококонцентрированной системе характерными являются вторичные реакции комплексообразования ионов и молекул растворенного соединения и основных ионов расплава. Последний фактор существенно влияет на растворимость в солевом расплаве благодаря смещению равновесия. Существенное значение в обратных реакциях конденсации пара CVD – композита на подложке и осаждения кристаллов при кристаллизации растворенного вещества из солевого расплава имеют кинетические факторы, которые заметно различаются в обоих процессах. Благодаря гораздо более высокой скорости конденсации пара на подложке достигается более значительное его пресыщение и, соответственно, скорость нуклеации, чем при кристаллизации солевого расплава. Поэтому вероятность наноструктурирования либо полной аморфизации покрытия, полученного из CVD– композита, намного выше, чем для солевого раствора-расплава, у которого способность к образованию наноструктур более ограничена.

Ключевые слова: CVD-композиты, солевые расплавы, термодинамика, испарения и конденсации, растворения и кристаллизация.

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk²

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

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2, Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine,
e-mail: menchuk@onu.edu.ua

**CVD-COMPOSITES AND SALINE SOLUTIONS-MELTS:
SIMILARITY AND DIFFERENCES**

The general features and specific peculiarities of the thermodynamics of the processes occurring during the evaporation of CVD (Chemical Vapor Deposition) – composites based on germanium – metal chalcogenide systems and dissolution of poorly soluble compounds in salt melts are considered. The essence of both processes consists in the occurrence of exchange reactions between the initial components with the formation of highly volatile substances in the first case and highly soluble compounds in the second. Both processes are endothermic in their thermochemical essence, and their course is facilitated by the entropy component, the role of which increases with increasing temperature, deepening of the vacuum in the case of CVD composites, and dilution of the saline solution – melt. The peculiarities due to the difference between vacuum and salt melt in nature have also been established. If the interaction of molecules in a rarefied molecular vapor of evaporation products can be practically neglected, then in a salt solution-melt, as in a highly concentrated system, secondary reactions of complexation of ions and molecules of the dissolved compound and the main ions of the melt are characteristic. The latter factor significantly affects the solubility in the salt melt due to the shift in equilibrium. Kinetic factors, which differ significantly in both processes, are essential in the reverse reactions of condensation of a CVD-composite vapor on a substrate and in the deposition of crystals during the crystallization of a solute from a salt melt. Due to the much higher rate of vapor condensation on the substrate, more significant vapor saturation is achieved and, accordingly, the nucleation rate than during crystallization of the salt melt. Therefore, the probability of nanostructuring or complete amorphization of a coating obtained from a CVD-composite is much higher than for a salt solution-melt, in which the ability to form nanostructures is more limited.

Keywords: CVD-composites, salt melts, thermodynamics, evaporation and condensation, dissolution and crystallization

REFERENCES

1. McCloy J. International development of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide. Proc.of SPIE, 2007, vol. 6545, pp. 654503-(1–12).
2. Antonovich V.P., Stoianova I.V., Vinarova L.I., Kocherba G.I., Ivanova E.S. *Determination of the content of chemical forms of the components of the optical material on the ZnS-Ge basis.* J. Analyt. Chem., 1994, vol. 49, no 7, pp. 764–768 (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Timukhin Ye.V., Sadkovska L.V. *Effect of the interaction in system ZnSe-Ge on the properties of composites and obtained from them thin-film coatings.* Phys. Chem. Solid State, 2012, vol. 13, no 3, pp.785–789 (in Ukrainian).
4. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Sadkovska L.V. *Influence of interaction on optical properties of composites of GeO–GeO₂ and Ge–GeO₂(SnO₂) systems.* Ukr. J. Chem., 2013, vol. 79, no 10, pp. 91–95 (in Ukrainian).
5. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Magunov I.R., Mozkova O.V. *Optical properties of composites of systems EuX (X-S, Se)-Ge and the coatings received from them.* Ukr. J. Chem., 2014, vol. 80, no 1, pp. 15–19 (in Ukrainian).
6. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Magunov I.R., Stoyanov A.O. *Interaction influence in systems M₂Se₃ (M–In, Sb)-Ge on properties of thin-film coatings.* Ukr. J. Chem., 2014, vol. 80, no 8, pp. 96–100 (in Russian).
7. Zinchenko V. F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Stoyanov I.V. *Interaction and optical properties of specimens in Sb₂S₃ – Ge system.* Phys. Chem. Solid State, 2014, vol.15, no 2, pp. 366–371 (in Ukrainian).

8. Zinchenko V.F., Kocherba G. I., Magunov I. R., Mozkova O. V., Sobol' V.P., Belayavina N. M. *Optical properties of the thin-film coatings obtained from the ZnS-Ge composites by CVD*. Phys. Chem. Solid State, 2011, vol. 12, no 2, pp. 433–437 (in Ukrainian).
9. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie. V. *Acid-basic properties of inorganic compounds*, Odessa, I. I. Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian).
10. Zinchenko V., Ieriomin O., Volchak G., Stoyanova I. *Spectroscopic study of stiffened saline melts of NaCl-KCl-LnF₃ (Ln-La-Lu) systems*. Visnyk Lvivskoho Universytetu. Seriiia khimichna, 2020, no 61, part 2, pp.394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. (in Ukrainian).
11. Smakula O. *Single crystals: growth, making and application*. Ed. V. Kozyrskyy and V. Shenderovskyy. Kyiv, Rada, 2000, 428 p. (in Ukrainian).
12. Zaiachuk D.M. *Nanotechnologies and nanostructures: manual*. Lviv, National university «Lvivska politehnika», 2009, 580 p. (in Ukrainian).
13. *Properties of inorganic compounds. Directory*. A. I. Iefimov, L. P. Belorukova, I. V. Vasilkova, V. P. Chechev. Ed. V.A. Rabinovich. Leningrad, Khimiia, Leningrad div., 1983, 392 p. (in Russian).
14. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Timukhin Ie.V. *CVD – composites as perspective materials for interference optics of an IR spectrum range (review)*. Phys. Chem. Solid State, 2015, vol. 16, no 2, pp. 307–315 (in Ukrainian).
15. Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O. V. *Structural and spectral features of Germanium – based interference optics for infrared range of spectrum*. Phys. Chem. Solid State, 2012, vol. 13, no 1, pp. 197–200.
16. Dávila M.E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., Le Lay G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. New J. Phys., 2014, vol.16, p. 095002.