УДК 546.282/546.289.535.35

В. Ф. Зінченко¹, І. Р. Магунов¹, О. В. Мозкова²,

Б. А. Горштейн², В. П. Соболь², Л. В. Садковська¹ ¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів,86 Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net; ²Казенне підприємство спеціального приладобудування "Арсенал", науково-виробничий комплекс, 8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@ukr.net

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРИТТІВ З SiO TA GeO НА ЛЕЙКОСАПФІРІ

Встановлено причини різкої відмінності адгезії багатошарових покриттів, що містять SiO або GeO спільно з Ge, до пластини лейкосапфіру. Проведено співставлення поведінки ультрамікроскопічних крапель, що утворюються на твердих поверхнях – підкладці або попередньому шарі – при конденсації на лейкосапфірі пари SiO, GeO та Ge. Проведено якісну оцінку співвідношення відповідних крайових кутів змочування зазначеними розплавами, що утворюються у перший момент контакту. З'ясовано, що найменший кут, а, отже, краще змочування спостерігається для розплаву GeO (дещо менше SiO) на Al₂O₃ або Ge; суттєво гірше змочуються поверхні GeO й особливо SiO розплавленим германієм. Таким чином, тонкоплівкові багатошарові покриття, утворені з Ge й GeO на лейкосапфіровій підкладці мають бути суттєво тривкішими у порівнянні з такими для Ge й Si O. Дійсно, багатошарове покриття, що містить SiO, на підкладці з великою поверхнею не витримує зберігання протягом 2–3 місяців й починає відлущуватися, натомість покриття з GeO залишається неушкодженим за 4 роки зберігання. Отже, GeO є перспективним матеріалом для інтерференційної оптики.

Ключові слова: покриття, лейкосапфір, германій, оксиди Силіцію(II) та Германію(II), змочування поверхонь.

Монооксид Силіцію, SiO є широко відомим й вживаним в оптичному приладобудуванні матеріалом для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [1,2]. Проте, дані щодо його технологічних та оптичних властивостей є доволі суперечливими. Так, автори [1] вказують температуру його плавлення у 1705 °С, у той час як умовну температуру (тобто, температуру, за якої відбувається ефективне випаровування з Р≈1,33Па) – 1080 °С. Слід зазначити, що SiO є завжди рентгеноаморфним та існує лише в газуватому стані; натомість при конденсації з пари відбувається часткове, залежно від швидкості гартування, диспропорціонування на аморфній силіцій й склуватий діоксид Силіцію [3]. Тому оптичні властивості покриттів з SiO сильно залежать від швидкості випаровування (конденсації) та парціального тиску кисню у вакуумній камері. Так, автори [1] пишуть про показник заломлення у плівковому шарі 1,49–1,9 й область пропускання у межах 0,8-8 мкм. У той же час, в одній і тій же роботі [2] наводяться суперечливі дані: для показника заломлення 1,5 та 1,6 (таблиця) й 1,98 (рисунок) та для області прозорості 0,4-8,0 мкм відповідно. Зрозуміло, що із відтворюваністю оптичних даних для SiO не все гаразд, проте, його досить широко використовують для нанесення покриттів на відносно невеликі за розміром підкладки.

Як зазначалося вище, область прозорості в ІЧ діапазоні покриття із цього матеріалу обмежена валентними коливаннями зв>язків Si-O близько 8 мкм [1,2]. Це не завжди задовольняє вимогам, що висуваються до покриттів, особливо при конструюванні оптики ІЧ технологічних СО₂-лазерів з робочою довжиною хвилі 10.6 мкм. Саме тому пошук аналогічних, але більш «довгохвильових» сполук і композитів на їхній основі є важливою проблемою неорганічної хімії й оптичного матеріалознавства. Останнім часом зростаючу увагу дослідників привертають такі перспективні для ІЧ оптики матеріали, як германій та його сполуки [1,2,4,5]. Серед них слід зазначити монооксид германію (GeO), який за своїми властивостями подібний до Si O. Беручи до уваги більшу атомну масу Ge порівняно з Si (72,6 і 28,1, відповідно), а також більшу довжину (відповідно, 1,62 і 1,51Å) і меншу енергію дисоціації (відповідно, 654 і 795 кДж/моль) звуязків Ge–O у порівнянні зі звуязками Si-O у газоподібному стані [6], слід очікувати на батохромний зсув довгохвильової межі області прозорості (а також збільшення показника заломлення) покриттів з оксидів Германію, якщо виходити з наявності кореляції між властивостями речовини у різних агрегатних станах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Використовували монооксид Силіцію виробництва фірми «Охара» (Німеччина) кваліфікації х.ч. Покриття з SiO на підкладку з лейкосапфіру (Al_2O_3) великого розміру (145х80 мм) наносили термічним випаровуванням (резистивний варіант) у вакуумі з молібденового випарника («човника»). Другий шар поверх першого наносили з германію тим же методом у варіанті електронно-променевого випаровування. Наступним шаром мав би бути шар з SiO або GeO (у останньому варіанті). Результат виявився суперечливим для багатошарового покриття на лейкосапфірі. Якщо оптичні деталі мали незначний розмір, покриття виявляли високі експлуатаційні властивості (як, наприклад, при виготовлені елементів для InAs фотоприймачів). Разючу відмінність проявляли багатошарові покриття, що містили SiO, нанесені на деталі значних розмірів (площею понад 100 см²). Якщо на самому початку їх адгезія до підкладки й одного шару до іншого була цілком задовільною, то вже за термін зберігання 1–2 місяці покриття відлущувалося й втрачало свої функціональні властивості (рис. 1).

Натомість багатошарове покриття аналогічної конструкції, в якому SiO замінено на GeO (рис. 2), витримує й значно довший термін зберігання (понад 4 роки без видимих змін). Частково це явище можна пояснити більшою хімічною активністю SiO (повільно окиснюється за звичайної температури) на повітрі порівняно з GeO (окиснюється лише при підвищеній температурі: за даними [3] – при 500 °C). Проте, це суперечить тому факту, що покриття з SiO добре тримається на невеликих поверхнях. Отже, у даному випадку значну роль відіграють поверхневі явища, які відбуваються на межах поділу покриття – підкладка. Розглянемо ці процеси детальніше.

Суттєву різницю у поведінці покриттів з SiO та GeO можна пояснити значною відмінністю адгезії шарів, що прилягають до підкладки, у даному випадку – з Al₂O₃. Справа у тому, що при конденсації пари на поверхні речовина (SiO або GeO) спочатку утворює не стабільну тверду фазу, а проходить через перехідний



Рис. 1. Зовнішній вигляд пластини зі лейкосапфіру, вкритої багатошаровим покриттям Ge / SiO після зберігання на повітрі протягом 2-х місяців.

Fig. 1. Appearance of a leucosapphire plate coated with a multilayer Ge / SiO coat after air storage for 2 months.



Рис. 2. Зразок з багатошаровим покриттям Ge/GeO на пластині зі лейкосапфіру (відрізаючій фільтр).

Fig. 2. Specimen with Ge/GeO multilayer coating on the plate from leucosapphire (cut-off filter).

стан, що нагадує рідкий – щось на кшталт мікродисперсних крапель. Потім вони об'єднуються й кристалізуються (твердішають) у суцільний покрив чи то у метастабільні сполуки SiO або GeO, чи диспропорціонують, утворюючи аморфну структуру. Отже, стадія квазірідкого стану є важливою, а, може, й визначальною для формування покриття й його механічних властивостей, а саме, адгезії до підкладки. Спробуємо співставити й прогнозувати поверхневі властивості покриттів з SiO та Ge O. Схематичне зображення нанокраплі на поверхні підкладки представлено на рис. 3.



Рис. 3. Схема дії векторів на потрійній межі поділу фаз тверде тіло (Al₂O₃) – рідина (розплав MO) – газ (повітря); M – Si, Ge.

Fig. 3. Scheme of the action of vectors of surface tension on the triple boundary of the phases solid (Al_2O_3) – liquid (molten MO) – gas (air); M – Si, Ge.

Як відомо, умовою рівноваги краплі на твердій поверхні є наступне (рівняння Юнга):

$$\sigma_{Al_{3}O_{2}/\pi} = \sigma_{MO/Al_{3}O_{2}} + \sigma_{MO/\pi} \cos \theta, \tag{1}$$

де п – повітря, МО – SiO або GeO, σ – поверхневий (міжфазний) натяг, θ – крайовий кут змочування. Чим меншим є значення θ, тим кращим є змочування твердої поверхні рідиною краплі, а отже й адгезія до підкладки.

Звідси:

$$\cos \theta = (\sigma_{Al_2O_3/\pi} - \sigma_{MO/Al_2O_3}) / \sigma_{MO/\pi}, a \theta = \arccos \theta.$$
⁽²⁾

Отже, з рівняння (1) випливає, що для однієї і тієї ж підкладки (Al_2O_3), значення соз θ буде тим більшим (а θ – тим меншим), чим меншим є значення $\sigma_{MO/n}$. У свою чергу, зазначені співвідношення визначаються енергетичними параметрами зв'язків Si–O та Ge–O.

Як зазначено вище, енергія зв'язків Ge–O є суттєво нижчою за таку для зв'язків Si–O (відповідно, 654 та 795кДж/моль у газуватому стані; очевидно, таке ж якісне співвідношення має зберігатися й у рідкому стані). Другим орієнтиром можуть слугувати значення поверхневого натягу розплавів речовин, що містять у собі зазначені зв'язки. Так, за даними [3] величини σ для межі поділу розплав – повітря становлять 690, 296 та 248 мДж/м² для розплавів Al₂O₃, SiO₂ та GeO₂ за температур, близьких до температур кристалізації. Тут йде мова про оксиди Si(IV) та Ge(IV) саме через те, що монооксиди Силіцію та Германію є метастабільними у конденсованому стані, через що виміри поверхневого натягу для них є неможливими; через це доводиться користуватися аналогією між властивостями нижчих та вищих оксидів елементів. Отже, з наведених вище розсудів випливає, що $\sigma_{SiO/n} > \sigma_{GeO/n}$. Що стосується значень σ_{SiO/Al_2O_3} та σ_{GeO/Al_2O_3} , є зрозумілим, що вони є суттєво нижчими за $\sigma_{Al_2O_3/n}$ через значно сильнішу взаємодію на межі поділу двох оксидних фаз: таким чином, чисельник у рівнянні (1) є додатньою величиною. Скоріш за усе, значення σ_{MO/Al_2O_3} є проміжними між такими для окремих фаз, причому усе

визначається степенем взаємодії між межуючими фазами. З даних діаграм стану систем SiO_2 -Al₂O₃ та GeO_2 -Al₂O₃ відомо про утворення однієї складної сполуки для першої з них та двох сполук – для другої [7]. У нашій роботі [8] на широкому матеріалі даних показано, що GeO_2 володіє дещо сильнішими кислотними властивостями, ніж SiO_2 .

Оскільки у цьому випадку Al₂O₃ виступає як основа, можна зробити висновок, що взаємодія на межі поділу фаз GeO/Al₂O₃ також має бути дещо сильнішою, ніж на межі поділу фаз SiO/Al₂O₃ (за аналогією). Звідси, співвідношення значень міжфазного натягу має бути таким: $\sigma_{SiO/Al_2O_3} > \sigma_{GeO/Al_2O_3}$, отже значення чисельника в рівнянні (1) для першої із систем має бути меншим, ніж для другої. Як підсумок, має місце співвідношення: соз $\theta_1 < \cos \theta_2$, $\theta_1 > \theta_2$, тобто змочування підкладки з Al₂O₃ має бути кращим у випадку GeO, ніж для Si O. При твердінні розплавів, очевидно, усі наведені вище розсуди залишаються в силі.

Розглянемо поверхневі властивості наступних шарів. Через надто великий поверхневий натяг розплавленого германію (біля 600 мДж/м²), його мікрокраплі на обох поверхнях (МО) будуть мати більш опуклу форму, ніж у попередньому випадку. Схему дії різних векторів на краплю Ge представлено на рис. 4.



Рис. 4. Схема дії векторів на потрійній межі поділу фаз тверде тіло (МО) – рідина (розплав Ge) – газ (повітря), М – Si, Ge.

Fig. 4. Scheme of the action of vectors at the triple interface solid (MO) – liquid (Ge melt) – gas (air), M – Si, Ge.

У даному випадку рівняння Юнга матиме наступний вигляд:

$$\cos \theta = (\sigma_{\rm MO/n} - \sigma_{\rm Ge/MO}) / \sigma_{\rm Ge/n}.$$
 (3)

Проведемо аналіз цього рівняння для твердих поверхонь з SiO та Ge O. З наведених вище причин маємо: $\sigma_{SiO/n} > \sigma_{GeO/n}$, проте й $\sigma_{Ge/SiO} > \sigma_{Ge/GeO}$ через спорідненість GeO до Ge. Отже, значення величин у чисельнику не мають суттєво різнитися для обох твердих поверхонь, а це значить, що величини крайових кутів змочування мають бути достатньо близькими один до одного.

Нарешті, розглянемо змочування поверхні германію мікрокраплями конденсату SiO або Ge O. Аналогічним чином, рівняння Юнга можна записати так:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{Ge/m}} - \sigma_{\text{Ge/MO}}) / \sigma_{\text{MO/m}}.$$
(4)

З попереднього аналізу співвідношення між значеннями поверхневого й міжфазного натягу випливає наступне:

$$\sigma_{\rm SiO/II} > \sigma_{\rm GeO/II} \sigma_{\rm Ge/SiO} > \sigma_{\rm Ge/GeO}.$$
 (5)

Отже, чисельник у рівнянні (3) є більшим, а знаменник – меншим для крапель GeO порівняно з Si O. Таким чином, $\cos\theta_1(SiO) < \cos\theta_2(GeO)$, а $\theta_1(SiO) > \theta_2(GeO)$, тобто GeO змочує поверхню шару з германію краще, ніж Si O. Отже, й у випадку багатошарової структури покриття, що містить шири з GeO, опиняються у вигіднішому стані, ніж такі, вироблені з Si O.

Отже, GeO є новим перспективним матеріалом для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра [9–12].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., 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., Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983.–414 с.
- Абильсиитов Г.А. Гонтарь В.Г., Горохов Ю.А., Колпаков А.А., Майоров В.С., Новицкий Л.А., Рукман Г.И., Сафонов А.Н, Сумерин В.В., Якунин В.П. Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т. 2 / Под общ. ред. Абильсиитова Г.А. М.: Машиностроение, 1991.– 436 с.
- Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатокова Т.Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковальченко М.С., Косолапова Т.Я., Малахов Я.С., Малахов В.Я., Панасюк А.Д., Славута В.И. Ткаченко Н.И. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Изд-во Металлургия, 1978. – 472с.
- 4. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1967. 399 с.
- 5. Тананаев И.В., Шпирт М. Я. Химия германия. М.: Химия, 1967.-451 с.
- 6. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник.– Л.: Химия, 1983.– 392 с.
- Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1 / ред. Ф. Я. Галахов. Л.: Наука, 1985.–284 с.
- Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П. Особенности кислотно-основных свойств кислородных соединений кремния и германия // Вісник ОНУ. Хімія.–2017.– Т. 22, № 4(64).– С. 45–52. http://dx.doi. org/10.18524/2304–0947.2017.4(64).115922
- 9. Зінченко В.Ф., Магунов Р.Л., Мозгова О.В., Нечипоренко Г.В., Стоянова І.В. Вивчення взаємодії у системі GeO-B₂O₃ спектроскопічними методами // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Т. 9, № 2. – С. 163–170.
- 10. Зінченко В.Ф., Соболь 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.
- 11. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболь В. П., Горштейн Б.А. Матеріал для інтерференційних покриттів. Патент України, № 118882, опубл. 25.03.2019.
- 12. Зінченко В.Ф., Мозкова О.В., Соболь В.П., Горштейн Б.А., Магунов І.Р. Багатошарове інтерференційне покриття як компонент відрізаючого оптичного фільтра. Патент України, № 127530, опубл. 10.08.2018.

Стаття надійшла до редакції 14.05.2021

В. Ф. Зинченко¹, І. Р. Магунов¹, О. В. Мозковая²,

Б.А. Горштейн², В.П. Соболь², Л.В. Садковська¹

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

²Казенное предприятие специального приборостроения "Арсенал",

научно-производственный комплекс, 8 ул. Московская, г. Киев, 02010, Украина, e-mail: borisgor@ukr.net

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ С SiO И GeO НА ЛЕЙКОСАПФИРЕ

Установлены причины резкого различия адгезии многослойных покрытий, содержащих SiO или GeO совместно с Ge, к пластине лейкосапфира (Al₂O₃). Проведено сопоставление поверхностных свойств ультрамикроскопических капель, образующихся на твердых поверхностях – подложке или предыдущем слое – при конденсации на лейкосапфире паров SiO, GeO или Ge. Проведена качественная оценка соотношения соответствующих краевых углов смачивания указанными расплавами, образующимися в первый момент контакта.

При оценке значений поверхностного натяжения расплавов SiO и GeO (либо композитов Si-SiO, и Ge-GeO,) исходили из соответствующих величин для SiO, и GeO, составляющих 296 и 248 мДж/м² вблизи температур кристаллизации. На этом основании установлено, что наименьшее значение краевого угла смачивания, а значит, и наилучшее смачивание наблюдается для расплава GeO (несколько меньше для расплава SiO) на твердой поверхности Al₂O₃ или Ge; существенно слабее должны смачиваться твердые поверхности SiO или GeO (особенно, первая из них) расплавленным германием. Отсюда следует, что тонкопленочные многослойные покрытия, полученные из Ge и GeO на лейкосапфировой подложке, должны обладать значительно большей климатической стойкостью из-за большей адгезии по сравнению с многослойным покрытием из SiO и Ge. Действительно, многослойное покрытие, содержащее SiO на лейкосапфировой подложке с большой поверхностью, выдерживает хранение на воздухе не более 2-3 месяцев и начинает отлущиваться; в то же время покрытие из GeO остается неповреждённым за 4 года хранения. Таким образом, пленкообразующий материал GeO является перспективным для применения в многослойных покрытиях типа отрезающих фильтров в интерференционной оптике ближнего и среднего ИК диапазонов спектра.

Ключевые слова: покрытие, лейкосапфир, германий, оксиды кремния (II) и германия (II), смачивание поверхностей.

V. F. Zinchenko¹, I. R. Magunov¹, O. B. Mozkova²,

B.A. Gorshtein², V.P. Sobol², L.V. Sadkovska¹

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

²Central Design Office "Arsenal", research and production complex, 8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine, e-mail: borisgor@ukr.net

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF COATINGS WITH SIO AND GEO ON LEUCOSAPPHIRE

The reasons for the sharp difference in the adhesion of multilayer coatings containing SiO or GeO together with Ge on a leucosapphire (Al_2O_3) plate have been established. It should be mentioned that Silicon(II) and Germanium(II) oxides are quite stable in the gaseous state and,

contrary, are metastable in condensed state; at high temperature they disproportionate into ultra-dispersed composites of amorphous nature. A comparison is made of the surface properties of ultramicroscopic droplets formed on solid surfaces – a substrate or the previous layer – upon condensation of SiO, GeO, or Ge vapors on leucosapphire. A qualitative assessment of the ratio of the corresponding contact angles of wetting by the indicated melts, formed at the first moment of contact, has been carried out.

In assessing the surface tension of SiO and GeO melts (or Si – SiO₂ and Ge – GeO₂ composites), we proceeded from the corresponding values for SiO₂ and GeO₂, which are 296 and 248 mJ/m² near the crystallization temperatures. On this basis, it was established that the smallest value of the contact angle, and hence the best wetting, is observed for the GeO melt (somewhat less for the SiO melt) on the solid surface of Al₂O₃ or Ge; the solid surface of SiO or GeO (especially, the first of them) with molten germanium should be much weaker wetted. Hence, it follows that thin-film multilayer coatings obtained from Ge and GeO on a leucosapphire substrate should have a significantly higher climatic resistance due to higher adhesion compared to multilayer coatings from SiO and Ge. Indeed, a multilayer coating containing SiO on a leucosapphire substrate with a large surface can withstand storage in air for no more than 2–3 months and begins to peel off; at the same time, the GeO coating remains intact after 4 years of storage. Thus, the GeO film-forming material is a promising one for use in multilayer coatings such as cut-off filters in interference optics of the near and mid-IR spectral ranges.

Keywords: coating, leucosapphire, Germanium, Silicon(II) and Germanium(II) oxides, surface wetting.

REFERENCES

- 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., Chunin B.A. *Directory for optics technologist*. Ed. Kuznetsov S. M., Okatov M.A. Leningrad, Mashinostroieniie, 1983, 414 p. (*in Russian*).
- Abil'siitov G.A., Golubev V.S., Gontar' V.G., Gorokhov Iu.A., Kolpakov A.A., Maiorov V.S., Novitskiy L.A., Rukhman G.I., Safonov A.N., Sumerin V.V., Iakunin V.P. Teknologicheskie lazery. *Technological Lasers*. *Directory in two volumes*. Ed. G.A. Abil'siitov. Moscow, Mashinostroieniie, 1991, vol. 2, 436 p. (*in Russian*)
- Samsonov G.V., Borisova A.L., Zhidkova T.G., Znatokova T.N., Kaloshina Iu.P., Kiseliova A.F., Kislyy P.S., Koval'chenko M.S., Kosolapova T. Ia., Malakhov Ia.S., Malakhov V. Ia., Panasiuk A.D., Slavuta V.I., Tkachenko N.I. *Physico-chemical properties of oxides. Directory.* Ed. G.V. Samsonov. Moscow, Metallurgiia, 1978, 472 p. (*in Russian*).
- 4. Nekrasov B. V. Bases of General Chemistry. vol. 2, Moscow, Khimiia, 1967, 399 p. (in Russian)
- 5. Tananaiev I.V., Shpirt M. Ia. Chemistry of Germanium. Moscow, Khimiia, 1967, 451 p. (in Russian)
- 6. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. Properties of inorganic compounds. Directory. Ed.V.A.Rabinovich. Leningrad, Khimiya Publ. 1983, 392 p. (in Russian)
- 7. Diagrams of the state of the systems of refractory oxides. Directory. Iss.5. Binary systems. Part 1 Ed.F. Ia. Galakhov. Leningrad, Nauka Publ. 1985, 284 p. (in Russian)
- Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P. Peculiarities of acid-basic properties of Silicon and Germanium oxy-compounds. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2017, vol. 22, no 4(64), pp. 45–52. http://dx.doi. org/10.18524/2304–0947.2017.4(64).115922 (in Russian)
- Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozgova O.V., Nechyporenko G.V., Stoianova I.V. Interaction studying in system GeO-B₂O₃ by spectroscopic methods. Phys. Chem. Solid State, 2018, vol. 9, no 2, pp. 163–170. (in Ukrainian)
- Zinchenko V.F., Sobol V.P., Magunov I.R., Mozgova O.V. Germanium monoxide as a promising material for interference optics of infra-red spectral range. Chemistry and chemical technology issues, 2018, no 6, pp. 29– 33. (*in Ukrainian*)
- Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozkova O.V., Sobol' V.P., Gorshtein B.A. Material for interference coating. Patent UA, no 118882, publ. 25.03.2019. (in Ukrainian)
- 12. Zinchenko V.F., Mozkova O. V., Sobol' V.P., Gorshtein B.A., Magunov I. R. *Multi-layer interference coating as a component of the cutting optical filter.* Patent UA, no 127530, publ. 10.08.2018. (*in Ukrainian*)