

УДК 621.796.1 : 681.7.047

**В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, В. П. Антонович, О. В. Мозкова,
Г. І. Кочерба, О. С. Мазур**

РОЗРОБКА І ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ, ЩО ФУНКЦІОНУЄ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ

Розглянуто властивості матеріалів з високим показником заломлення на основі халькогенідів металів та одержуваних з них покриттів. Обговорено проблеми стабілізації їхнього складу та мінімізації впливу оксигенвмісних домішок шляхом уведення легуючих добавок або повної заміни бінарних сполук на складні халькогеніди. Встановлено обмінний механізм дії легуючих добавок (сульфідів та сульфотригідів лантанідів) на домішки ZnO у сульфіді цинку. Виявлено особливості хімізму випаровування композиту ZnS-Ge у глибокому вакуумі. Показано, що тонкоплівкові покриття, одержаних зі складних халькогенідів металів або композитів, є переважно рентгеноаморфними або аморфно-кристалічними. Помітний гіпсохромний зсув краю поглинання покриттів порівняно з полікристалічними матеріалами свідчить про їхній наноструктурний характер. Обговорено вплив структури на оптичні та експлуатаційні параметри покриттів.

Ключові слова: складні халькогеніди, композити з легуючими добавками, тонкоплівкові покриття, наноструктура, оптичні й експлуатаційні властивості.

Загальні властивості халькогенідних ПУМ

Плівкоутворюючими матеріалами (ПУМ) називають речовини, які існують у достатньо компактному вигляді (таблетки, пігулки, драже, уламки, зливки тощо), з яких можна різноманітними способами (термічне випаровування у вакуумі, магнетронне розпилення тощо) одержати тонкоплівкові покриття на підкладках з метою надання ним певного функціонального призначення. Досить детальний аналіз історії створення та розвитку ПУМ розглянуто у нашому попередньому огляді [1].

Халькогенідами називають сполуки металів з сульфуром (S), селеном (Se) та телуrom (Te). Фізико-хімічні властивості та термічні характеристики найважливіших халькогенідних ПУМ представлені в табл. 1. Історично склалися так, що найчастіше в якості халькогенідних ПУМ застосовують сульфід, селенід та телурид цинку.

© Зінченко Віктор Федосійов, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, доктор хімічних наук, професор, працює в галузі неорганічної хімії твердої речовини; Магунов Ігор Робертівич, Антонович Валерій Павлович, Мазур Ольга Сергіївна — співробітники того ж інституту; Мозкова Ольга Володимирівна, начальник лабораторії Казенного підприємства спеціального приладобудування “Арсенал”, фахівець в області оптичного приладобудування; Кочерба Григорій Іванович, головний технолог спільного науково-виробничого підприємства “Нові матеріали і технології”.

Таблиця 1

Фізичні, хімічні властивості та термічні характеристики халькогенідних ПУМ

Формула	Забарвлення	Густина, г/см ³	T _{топл.} , К	T _{кип.} , К	T _{ум.} , К	Показник заломлення (n при λ = 0,55 мкм)	Область прозорості (λ ₁ -λ ₂), мкм	Спосіб випаровування
ZnS	біле	4,09	2123 (P)	1938 *	110 1	2,3	0,39–14	PВ**
ZnS	світло-жовте	5,42	1799 (P)	–	106 1	2,58	0,6–15	PВ**
ZnTe	червоне	6,34	1573	–	982	5,3	λ ₁ >1	PВ**
CdS	жовте	4,82	1748 (P)	1678 *	950	2,5	0,6–7	PВ**
CdS	червоне	5,81	1623	–	927	2,5	0,75–25	PВ**
CdTe	чорне	6,20	1365	–	858	3,1 (3 мкм)	0,9–15	PВ**
Tl ₂ S	чорно-синє	8,46	721	1450	993	–	–	PВ**, мало-перспективн. через токсичність
GeTe	сіро-коричневе	6,20	998	–	778	3,8 (3 мкм)	3–23	PВ**
PbS	сіро-чорне	7,59	1387	1554	932	–	3–10	PВ**
PbS	сіре	8,10	1338	–	920	–	–	PВ**
PbTe	темно-сіре	8,16	1177	–	904	5,6 (5 мкм)	4-20	PВ**
Sb ₂ S ₃	темно-сіре	4,64	833	1433	750	3,0	λ ₁ >0,5	PВ**

Примітка: * — процес сублімації, ** — резистивне випаровування

Вони відзначаються тим, що в процесі термічного випаровування у вакуумі цілком розкладаються на елементні речовини за схемою [2]:



де X — S, Se, Te.

Ці процеси відбуваються задовго до топлення речовин, тобто вони сублімуються. Аналогічним чином поведуть себе і халькогеніди кадмію за тим винятком, що селенід та телурид кадмію випаровуються (з дисоціацією) з розтопленого стану розчину, тобто не сублімуються зазвичайного тиску. Натомість, халькогеніди свинцю випаровуються з розтопу, практично при цьому не дисоціюючи на елементні речовини. Подібна термічна поведінка й деяких інших халькогенідних ПУМ (Tl₂S, Sb₂S₃). ПУМ на основі халькогенідів германію (GeTe зокрема) та олова поведуться проміжним чином, тобто частково дисоціюють при випаровуванні у розтопленому стані. У цьому плані є важливою так звана умовна температура (T_{ум.}), за яку у вакуумних технологіях [3] вважають температуру, при якій тиск насиченої пари ПУМ (P_s) дорівнює 1,33 Па, або 10⁻² мм. рт. ст.; саме за цієї температури процес випаровування відбувається з помітною швидкістю. Як випливає з даних, представлених у табл. 1,

халькогеніди цинку володіють найвищими серед халькогенідних ПУМ значеннями $T_{ум}$. Характер термічної поведінки ПУМ визначається природою кристалічних структур і хімічного зв'язку в них. Так, у халькогенідах цинку переважає ковалентний тип структури, і тому для переходу у газуватий стан необхідно розірвати усі зв'язки Zn–X.

Серед найважливіших оптичних характеристик слід зазначити такі, як показник заломлення (n) та ширина області прозорості (λ_1 – λ_2). Значення показника заломлення залежить від багатьох факторів: природи речовини ПУМ, температури, довжини хвилі тощо. Халькогенідні ПУМ, через значну ковалентну складову хімічного зв'язку метал–халькоген, значну її поляризованість та довжину, мають вельми великі значення показника заломлення ($n > 2$). При цьому катіонна або аніонна заміна на важчий аналог (наприклад, Zn \rightarrow Cd \rightarrow Pb або S \rightarrow Se \rightarrow Te) приводить до зростання (подекуди помітного) показника заломлення. Значення короткохвильової межі області прозорості (λ_1) для халькогенідних ПУМ займають інтервал від 0,4 до 4 мкм.

При катіонній або аніонній заміні на важчий аналог відбувається зсув значень λ_1 у довгохвильовий діапазон (батохромний зсув). На довгохвильовому боці положення межі (λ_2) області прозорості визначається основними (валентними) коливаннями системи зв'язків метал–неметал та їхніми обертонами. Через велику ефективну масу зв'язків метал–халькоген, їхню значну довжину та відносно незначну міцність, а отже й незначну жорсткість халькогенідні ПУМ відзначаються найбільшими значеннями λ_2 серед усіх матеріалів: вони фактично є єдиними ПУМ, прозорими у далекому ІЧ діапазоні спектру ($\lambda_2 > 20$ мкм). При катіонній та аніонній заміні на важчий аналог значення λ_2 , як і λ_1 , терплять батохромний зсув.

Складні халькогеніди та композити

Бінарні халькогеніди через розкладання у газуватому стані та інконгруентний характер випаровування при конденсації на підкладці утворюють покриття з відхиленням від стехіометрії, що призводить до погіршення їхніх оптичних та експлуатаційних характеристик. З іншого боку, негативний вплив на властивості покриттів з халькогенідних ПУМ може спричинити наявність у останніх оксигенвмісних домішок (ZnO, Zn(OH)₂ у ZnS, ZnSe; PbO у PbTe тощо). Вони, на відміну від халькогеніду, реагують з випарником при високій температурі, утворюючи досить легкі метали (Zn, Pb), що також порушують стехіометрію покриттів. Тому подальше розробка матеріалів полягає у стабілізації складу халькогенідів та вилученні оксигенвмісних домішок з переведенням останніх у менш активні форми.

Першу з наведених проблем вирішено за рахунок заміни бінарних халькогенідів на складні; при цьому за рахунок донорно-акцепторної взаємодії відбувається стабілізація певних валентних станів, а отже, зменшення інконгруентності випаровування. Найбільш вдалою розробкою видається створення складних халькогенідів типу шпінелей MM'_2X_4 , де M — Zn, Cd, Mn, Eu(II), Yb(II), M' — Ga, In, X — S, Se [4, 5]. Вибір зазначених халькогенідів базується на близькості їх $T_{ум}$, достатньо великій різниці зарядно-розмірних параметрів катіонів металів (що забезпечує досить ефективну донорно-акцепторну взаємодію) та оптимальному поєднанні їхніх оптичних й експлуатаційних характеристик. У табл. 2 наведено значення λ_1 та розрахованої з неї оптичної ширини забороненої зони (E_g), що є підтвердженням зазначеного вище. За міру стабілізації валентних станів компонентів у складному халькогеніді за рахунок доно-

рно-акцепторної взаємодії запропоновано вважати ступінь позитивного відхилення (тобто гіпсохромного зсуву) значення (E_g) складного халькогеніду від адитивної величини ($E_{g,ад.}$) вихідних бінарних халькогенідів, тобто:

$$\Delta E_g = E_g - E_{g,ад.} \quad (2)$$

Значення $E_{g,ад.}$ розраховували у наближенні ідеальних твердих розчинів за рівнянням:

$$E_{g,ад.} = x_1 E_{g,1} + (1 - x_1) E_{g,2}, \quad (3)$$

де $E_{g,1}, E_{g,2}$ — оптична ширина забороненої зони, відповідно, компонентів 1 та 2, x_1 — молярна частка еквіваленту компонента 1.

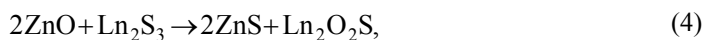
Таблиця 2

Оптичні властивості халькошпінелей

Складний халькогенід	λ_1 , мкм	E_g , eВ			ΔE_g , eВ
		MM'_2X_4	MX	M'_2X_3	
ZnIn ₂ S ₄	0,48	2,58	3,58	2,18	0,04
ZnIn ₂ Se ₄	0,73	1,70	2,53	1,35	0,05
CdGa ₂ Se ₄	0,64	1,94	1,71	1,97	0,04
CdIn ₂ S ₄	0,55	2,24	2,31	2,18	0,03
CdIn ₂ Se ₄	0,80	1,55	1,71	1,35	0,06
EuGa ₂ S ₄	0,50	2,48	1,72	2,50	0,17
EuGa ₂ Se ₄	0,50	2,48	1,91	1,97	0,52
EuIn ₂ S ₄	0,52	2,38	1,72	2,18	0,40
EuIn ₂ Se ₄	0,54	2,30	1,91	1,35	0,79

Як впливає з наведених у табл. 2 даних, складні халькогеніди за величиною ΔE_g , можна поділити на дві великі групи: а) халькошпінелі цинку та кадмію, у яких ΔE_g становить декілька сотих часток eВ; б) халькошпінелі європію, для яких характерний значний батохромний зсув — у декілька десятих часток eВ. Отже, рівень стабілізації для другої групи є значно більшим, що пояснюється значними розмірами йонів Eu^{2+} та високою йонністю зв'язків європій — халькоген, а також неповною стабілізацією валентного стану $Eu(II)$ у бінарних халькогенідах європію. Таким чином, європіїв халькошпінелі є перспективними складними халькогенідами для застосування в якості ПУМ для далекого ІЧ діапазону спектру.

Як зазначалося вище, повного усунення оксигенвмісних домішок досягти майже неможливо. Більш оптимальним є підхід, що полягає у перетворенні оксигенвмісних домішок (наприклад, ZnO у ZnS) на менш активну форму, яка не взаємодіє з матеріалом випарника [6]. Цей процес відбувається за допомогою так званих легуючих домішок, у ролі яких найчастіше виступають сульфіді рідкісноземельних елементів, Ln₂S₃. Останнім часом [7] запропоновано як легуючу добавку застосовувати сульфотриоксиди лантанідів складу LnSF. Процес зв'язування оксигенвмісних домішок, наприклад, у сульфіді цинку має відбуватися за наступними рівняннями:



На підтвердження зазначеного підходу було досліджено вплив легуючих добавок Gd_2S_3 та Dy_2S_3 на зв'язування оксигенвмісних домішок у сульфіді цинку, синтезованому методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Результати фазового аналізу композитів систем $\text{ZnS-Ln}_2\text{S}_3$ наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Фазовий склад зразків та параметри решіток фаз у ПУМ на основі систем $\text{ZnS-Ln}_2\text{S}_3$ [6]

Склад системи	Фазовий склад та параметри кристалічних решіток фаз, Å
$\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ (18,1% (мас.))	ZnS , гексагон. (вюртцит) $a = b = 3,8221$; $c = 6,2549$ ZnS , (SiC 4H), $a = b = 3,8336$; $c = 12,4953$ $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$, ромб. $a = 7,3339$; $b = 3,9358$; $c = 15,2698$ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, гексагон. $a = b = 3,8509$; $c = 6,6670$
$\text{ZnS-Dy}_2\text{S}_3$ (18,5% (мас.))	ZnS , гексагон. (вюртцит) $a = b = 3,8217$; $c = 6,266$ $\beta\text{-Dy}_2\text{S}_3$, ромб. $a = 7,2806$; $b = 3,8760$; $c = 15,1734$ $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, гексагон. $a = b = 3,7976$; $c = 6,6009$
$\text{ZnS-Dy}_2\text{S}_3$ (5,0% (мас.))	ZnS , гексагон. (вюртцит) $a = b = 3,8195$; $c = 6,2636$ ZnS , куб. (сфалерит), $a = b = c = 5,4045$ $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, гексагон. $a = b = 3,8055$; $c = 6,5960$

Як видно з наведених у табл. 3 даних, фазовий склад та параметри решіток фаз складових у системах $\text{ZnS-Ln}_2\text{S}_3$ суттєво змінюються порівняно з вихідними компонентами, які було взято для синтезу. Значно збільшується вміст саме вюртциту, дещо змінюються параметри решіток фаз легуючих добавок (Ln_2S_3) і, що є найголовнішим, з'являється у значній (понад половину добавки) кількості нова фаза оксосульфиду складу $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (при незначній кількості добавки остання цілком перетворюється на оксосульфід).

У випадку застосування як легуючих добавок сульфогторидів лантанідів продукти реакції суттєво відрізняються за своїм фазовим складом та кольором від вихідних реагентів та шихти. Так, у випадку системи ZnO-LaSF колір змінюється з бежевого на цілковито білий, що свідчить про зникнення фази LaSF . Водночас зникає фаза ZnO , а у продуктах термообробки виявлено ZnS високотемпературної (гексагональної) модифікації та LaOF тетрагональної сингонії. На користь перебігу реакції свідчить зміна спектрів дифузного відбиття (рис. 1).

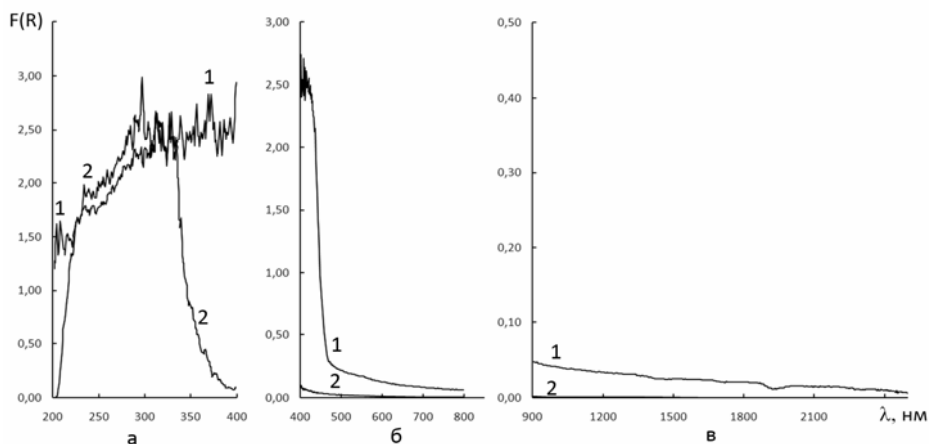
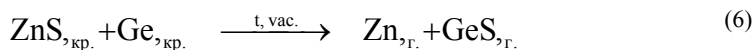


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектра зразків системи після термообробки: 1 — LaSF; 2 — ZnO-LaSF

Цікавим прикладом композиту на основі халькогеніду металу, що має певні особливості процесу випаровування у вакуумі, є система ZnS–Ge. Конгруентний характер (тобто спільне випаровування ZnS і Ge) процесу може мати тільки одне пояснення: цей процес має не фізичну (PVD), а хімічну (тобто CVD) природу випаровування у вакуумі та конденсації на підкладці. На відміну від випаровування ZnS (схема (1)), процес випаровування композиту описується іншим рівнянням:



оскільки GeS є вельми легкою речовиною. Розрахунки свідчать, що останній процес є термодинамічно вигіднішим, ніж випаровування ZnS й тому має бути близьким до конгруентного. Цікаво, що хоча обидві складові композиту є кристалічними речовинами, утворюване з нього покриття має аморфну природу (на відмінну від покриттів з ZnS).

Наноструктури халькогенідів у тонкоплівкових покриттях. Оптичні та експлуатаційні властивості покриттів

У попередньому розділі було показано, що утворення складних халькогенідів з бінарних компонентів призводить до суттєвого гіпсохромного зсуву короткохвильової межі області оптичної прозорості, що викликано перерозподілом системи хімічних зв'язків у складній сполуці порівняно з уявним твердим розчином. У той же час, було також показано [8], що тонкоплівкові покриття доволі незначної товщини (100–300 нм), особливо ті, що одержано з халькогенідів випаровуванням на холодні або слабко нагріті підкладки, є зазвичай рентгеноаморфними або змішаними, аморфно-кристалічними. Це видно з характеру рентгенівських дифрактограм, на яких спостерігається характерне розлоге “гало” (рис. 2).

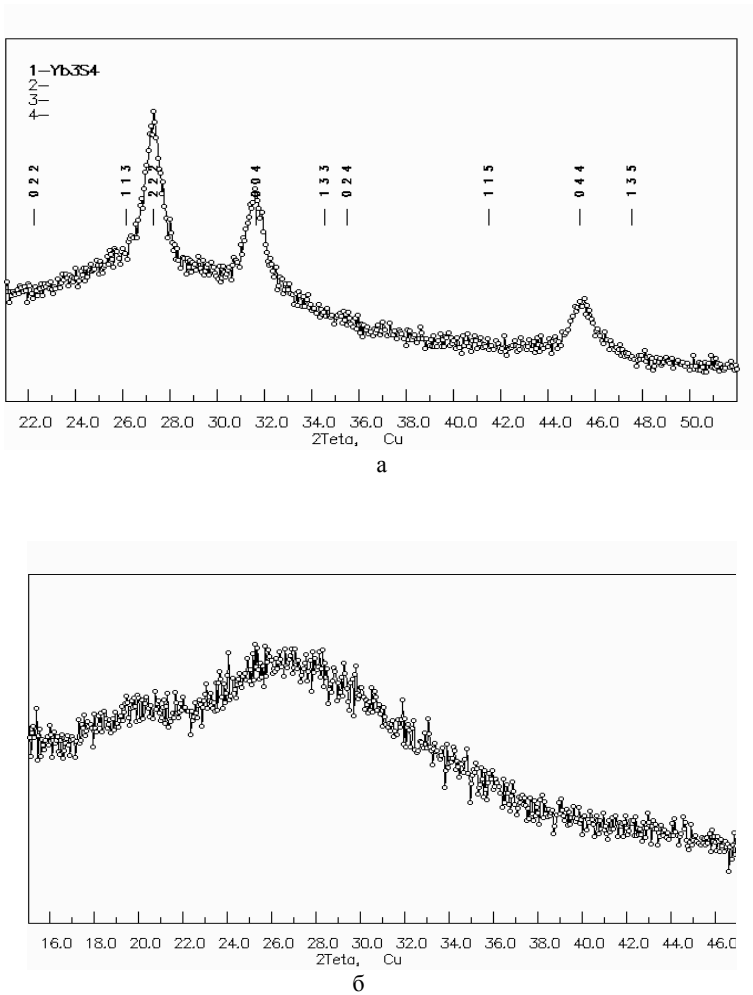


Рис. 2. Фрагменти дифракційних спектрів плівкових покриттів сульфідних ПУМ: Yb₃S₄ (а), EuIn₂S₄ (б)

У цьому випадку також спостерігається гіпсохромний зсув λ_1 та відповідне зростання оптичної ширини забороненої зони E_g (табл. 4). Значення гіпсохромного зсуву сягають 1,1 еВ, або декількох десятків відсотків. Таке явище є добре відомим у нанохімії [9, 10] й пов'язане зі впливом квантово-розмірного фактору у напівпровідникових нанорозмірних структурах.

Зміна ширини забороненої зони (ΔE_g) за рахунок гіпсохромного зсуву пов'язана з ефективними розмірами (\bar{D}) наночастинок, що утворюють покриття, наступним співвідношенням:

$$\bar{D} = \frac{h}{\sqrt{2\mu m_e \Delta E_g}}, \quad (7)$$

де h — стала Планка, m_e — маса електрона, μ — відносна наведена маса електронів (m_e^*) й дірок (m_h^*), що визначається співвідношенням $\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$. Звідси випливає, що найменші розміри наночастинок у покриттях мають

спостерігатися для простих або складних халькогенідів з найбільшими значеннями "блакитного" зсуву.

Таблиця 4

Гіпсохромний зсув краю поглинання тонкоплівкових покриттів халькогенідів металів

Формула вихідного ПУМ	Значення λ_1 , мкм		Значення E_g , еВ		Значення зсуву	
	Полікристал	Покриття	Полікристал	Покриття	ΔE_g , еВ	$\Delta E_g/E_g$, %
Tl ₂ S	1,10	0,97	1,13	1,28	0,15	13,3
Sb ₂ S ₃	0,77	0,63	1,61	1,97	0,66	41,0
SnS	1,04	0,66	1,19	1,88	0,69	58,0
In ₂ Se ₃	0,92	0,57	1,35	2,18	0,83	61,5
ZnIn ₂ Se ₄	0,73	0,67	1,70	1,85	0,15	8,8
Zn ₂ GeS ₄	0,42	0,37	2,95	3,35	0,30	10,2
CdIn ₂ S ₄	0,56	0,54	2,24	2,30	0,14	6,3
CdGa ₂ Se ₄	0,64	0,51	1,94	2,43	0,49	25,3
MnIn ₂ S ₄	0,72	0,45	1,72	2,76	1,04	60,5
EuGa ₂ S ₄	0,50	0,35	2,48	3,54	1,06	42,7
EuGa ₂ Se ₄	0,50	0,39	2,48	3,18	0,70	28,2
EuIn ₂ S ₄	0,52	0,43	2,18	2,88	0,70	32,1
Tl ₂ SnS ₃	0,71	0,60	1,75	2,07	0,32	18,3
Tl ₄ SnS ₃	1,19	1,05	1,04	1,18	0,14	13,5
TlSbS ₂	0,88	0,70	1,14	1,77	0,63	55,3
Tl ₄ GeS ₄	0,61	0,46	2,03	2,70	0,67	33,0

Утворення наноструктур у тонкоплівкових покриттях впливає на їхні оптичні та експлуатаційні властивості. Серед них найважливішими є показник заломлення, коефіцієнт розсіювання, адгезія до підкладки та механічна міцність. Методику їх вимірів докладно описано у нашій попередній роботі [1]. Як випливає з табл. 5, рентгеноаморфні (тобто цілковито наноструктуровані) покриття відрізняються низькими значеннями коефіцієнту розсіювання, що не є дивним, зважаючи на співвідношення розмірів часток у покритті та довжини світлової хвилі ($\lambda \gg D$).

У той же час, механічна міцність таких покриттів, як правило, не є високою (ZnS-Ge, ZnIn₂S₄, EuIn₂S₄), як й у випадку добре закристалізованих покриттів (ZnS). Натомість найвищою механічною міцністю відрізняються покриття зі змішаною структурою, тобто такі, що містить як кристалічну, так й наноструктуровану (рентгеноаморфну) компоненти

Структура, оптичні й експлуатаційні характеристики покриттів зі сульфідних ПУМ

Склад ПУМ	Покриття			
	Структура	Показник заломлення ($\lambda = 0,550$ мкм)	Коефіцієнт розсіювання, %	Механічна міцність, обертів
ZnS, (гекс. + куб.)	ZnS куб.	2,30	0,19	2600
ZnS гекс.– Ge куб.	p/a* (холодна підкладка)	3,0	0,09	2000
Dy ₂ S ₃ мон.	p/a	2,55	0,11	1000
Tm ₂ S ₃ , мон.	p/a	–	0,04	500
ZnS куб.–GdS гекс.	ZnS куб., p/a (мало)	2,17	0,45	12000
ZnS куб., гекс.– Gd ₂ S ₃ ромб.	ZnS куб. + p/a (мало)	2,37	0,05	22500
ZnIn ₂ S ₄ гекс.	p/a	2,67	0,05	1000
MnIn ₂ S ₄ куб.	MnIn ₂ S ₄ куб. + p/a	2,5–3,0	0,04	5000
EuIn ₂ S ₄ ромб.	p/a	2,55	–	–
Yb ₃ S ₄ ромбоedr.	Yb ₃ S ₄ куб. + p/a	2,35	0,03	5000
YbIn ₂ S ₄ ромб.	p/a	2,6-2,9	0,03	3000

*p/a — рентгеноаморфна компонента

Висновки

Розробка плівкоутворюючих халькогенідних матеріалів для функціонування у екстремальних умовах проводиться у двох основних напрямках: а) на основі складних сполук типу халькошпінелей; б) композитів з легуючими добавками. Показано, що застосування як легуючих добавок сульфідів та сульфогторидів лантанідів дозволяє суттєво покращити оптичні й особливо експлуатаційні властивості одержуваних покриттів, зокрема, механічну міцність до групи 0. Рентгеноаморфний або змішаний аморфно-кристалічний характер покриттів в сукупності з гіпсохромним зсувом краю поглинання покриттів свідчить про наявність в них наноструктур.

Рассмотрены свойства материалов с высоким показателем преломления на основе халькогенидов металлов и получаемых из них покрытий. Обсуждены проблемы стабилизации их состава и минимизации влияния кислородсодержащих примесей путем введения легирующих добавок или полной замены бинарных соединений на сложные халькогениды. Установлен обменный механизм действия легирующих добавок (сульфидов и сульфогторидов лантанидов) на примеси ZnO в сульфиде цинка. Раскрыты особенности химизма испарения композита ZnS–Ge в глубоком вакууме. Показано, что тонкопленочные покрытия, полученные из сложных халькогенидов металлов или композитов, являются преимущественно рентгеноаморфными либо аморфно-кристаллическими. Заметный гипсохромный сдвиг края поглощения покрытий по сравнению с поликристаллическими материалами свидетельствует об их наноструктурном характере. Обсуждено влияние структуры на оптические и эксплуатационные параметры покрытий.

Ключевые слова: сложные халькогениды, композиты с легирующими добавками, тонкопленочные покрытия, наноструктура, оптические и эксплуатационные свойства.

Properties of high-refractive index materials based on chalcogenides, and coatings produced from them, are regarded. Problems of stabilization of their composition and minimization of the effect of oxygen-containing admixtures due to alloying additives or by the entire substitution of binary compounds for complex chalcogenides are discussed. The exchange mechanism of the action of alloying additives (lanthanides sulfides and sulfofluorides) on ZnO admixtures in zinc sulfide is established. Peculiarities of the chemical mechanism of the evaporation in deep vacuum of the ZnS–Ge composite are revealed. It is shown that thin-film coatings produced from complex chalcogenides or composites are X-ray-amorphous or amorphous-crystalline. Considerable gypsochromic shift of the absorption edge of coatings compared with polycrystalline materials suggests the nano-crystalline character of the films. The effect of structure on optical and operational parameters of the coatings is discussed.

Keywords: *complex chalcogenides, composites with alloying additives, thin-films coatings, nano-structure, optical and operational properties.*

1. Зінченко В. Ф. Розробка і властивості фторидних матеріалів й покриттів для оптичних систем, що функціонують у екстремальних умовах / В. Ф. Зінченко, Г. І. Кочерба, Є. В. Тімухін та інш. // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2009. – № 1(2). – С. 66–86.
2. Морозова Н. К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. – М.: Наука, 1987. – 200 с.
3. Бубис И. Я., Вейденбах В. А., Духонел И. И. и др. Справ. технолога-оптика: справ. под общ. ред. С. М. Кузнецова, М. А. Окатова – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ие, 1983. – 414 с.
4. Zinchenko V. Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings // Functional Mater. – 2000. – Vol. 7, No. 2. – P. 353–355.
5. Зінченко В. Ф. Оптичні властивості та іонно-електронна провідність халькошпінелей // Укр. хим. журн. – 1998. – Т. 64, № 8. – С. 91–94.
6. Zinchenko V. F. Influence of Ln_2S_3 (Ln–Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide / V. F. Zinchenko, N. O. Chivireva, G. I. Kocherba et al. // Chem. Met. All. – 2010. – Vol. 3, Iss. 3/4. – P. 75–82.
7. Зінченко В. Ф. Особливості взаємодії ZnO з сульфогфторидами лантанідів / В. Ф. Зінченко, І. Р. Магунов, І. В. Стоянова и др. // Фіз. хім. твердого тіла. – 2011 – Т. 12, №3. – С. 676–683.
8. Зінченко В. Ф. Особливості структури та оптичних й експлуатаційних властивостей тонкоплівкових покриттів на основі оксидів, фторидів та халькогенідів металів / В. Ф. Зінченко, Г. І. Кочерба, В. П. Соболь и др. // Фіз. хім. твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 204–210.
9. *Функциональные наноматериалы* / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
10. *Нанотехнологии* / Ч. Пул, Ф. Оуэнс; пер. с англ. под ред. Ю. И. Головина, изд. 4-е. – М.: Техносфера, 2009. – 336 с