

В. Ф. Зінченко¹, В. Е. Чигринов², О. В. Мозкова³, І. Р. Магунов¹,
Є. В. Тімухін¹, Л. В. Садковська¹

Вплив взаємодії у системі ZnSe-Ge на властивості композитів та одержаних з них тонкоплівкових покриттів

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,
м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

² Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська 2, м. Одеса, 65044, Україна

³ Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”, 8, вул. Московська,
Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

Досліджено характер взаємодії та термічного випаровування у вакуумі композитів системи ZnSe – Ge й виявлено його CVD механізм. Одержані з композитів тонкоплівкові покриття володіють високими оптичними й експлуатаційними параметрами та є перспективними для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

Ключові слова: композит, оптичні властивості, термічне випаровування, тонкоплівкові покриття, ІЧ оптика.

Стаття постуила до редакції 20.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Селенід цинку, ZnSe є одним з найважливіших матеріалів для інфрачервоної оптики, зокрема, технологічних CO₂ – лазерів [1,2]. Його застосовують як базовий матеріал для виготовлення оптичної кераміки, відомою в оптичному матеріалознавстві під маркою КО-4, що є прозорою у далекому ІЧ діапазоні (до 21 мкм). З іншого боку, ZnSe використовують як плівкоутворюючий матеріал для створення провітлюючих тонкоплівкових покриттів інтерференційної оптики – як матеріал з високим показником заломлення ($n = 2,5$) у парі з фторидами металів ($n = 1,4-1,5$) або як матеріал з низьким показником заломлення у парі з телуридом свинцю, РbТе ($n = 5,7$). Головним недоліком селеніду цинку є його недостатньо високі твердість та механічна міцність, особливо у покриттях.

Іншим широко застосовуваним в ІЧ оптиці дальнього діапазону (до 23 мкм) є германій, який володіє значною механічною міцністю, завдяки чому підкладки з нього є незамінними для виготовлення елементів оптики „нічного бачення” (або, інакше, „тепlobачення”) [6]. Головним його недоліком є цілковита непрозорість у видимому діапазоні спектру (короткохвильова межа (λ_1) області прозорості Ge становить 1,8 мкм), що дещо ускладнює юстирування оптичних систем.

Раніше нами [3] показано можливість значного

покращення функціональних можливостей та експлуатаційних параметрів іншого матеріалу – сульфїду цинку – шляхом створення його композитів з германієм. Незважаючи на значну різницю у легкості компонентів цього матеріалу ($T_{ум. ZnS} \ll T_{ум. Ge}$ [1]), його застосування є можливим завдяки особливому механізму (CVD, „chemical vapor deposition”) випаровування та конденсації композиту [4]. Утворення наноструктурованого покриття складу ZnS + Ge з певною домішкою склоподібного GeS_{1+x} сприяє зростанню його міцності (порівняно з ZnS) та „блакитному” зсуву відносно Ge.

Нами зроблено спробу застосувати аналогічний підхід, створивши композит складу ZnSe – Ge для застосування як плівкоутворюючого матеріалу у інтерференційній оптиці дальнього ІЧ діапазону спектру.

I. Вихідні реактиви та методики експерименту

Як вихідні речовини застосували синтезований гідразинним способом селенід цинку, що за вмістом хромофорних домішок ($< 10^{-3}$ % мас.) відповідає кваліфікації ос.ч., та монокристалічний германій напівпровідникової чистоти марки ГЭ. Матеріали розтирали в агатовій ступці до пудроподібного стану, змішували, пресували суміш у таблетки й прожарювали у високотемпературній трубочастій

(горизонтальній) печі RHTC 80 - 450 виробництва фірми Nabertherm (Німеччина) протягом 4 – 5 год. при 700 °С в інертному середовищі аргону; останній додатково очищували від залишків кисню та водяної пари за допомогою системи очистки інертного газу фірми Valco Instruments Co Inc. (США).

Ідентифікацію фазового складу композиту та одержаних з нього покриттів проводили на рентгенівській установці ДРОН-ЗУМ. Дифракційні спектри отримували у режимі безперервної зйомки із застосуванням Cu K α – випромінювання.

Запис електронних спектрів дифузного відбиття (ДВ) порошоків у координатах $F(R) = f(\lambda)$, де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, описувана рівнянням:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (1)$$

де R – відносне відбиття (щодо надимленого MgO), k - коефіцієнт поглинання, s - коефіцієнт розсіювання, проводили на спектрофотометрі Lambda - 9 Perkin-Elmer (США) зі спеціальною приставкою у кюветах із товщиною шару порошокподібного матеріалу не менш як 3 мм в діапазоні довжин хвиль (λ) 200 - 2500 нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

ІЧ спектри пропускання порошоків, запресованих у матрицю CsI високої чистоти, попередньо прогрітого при 180 °С, записували на спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США) у діапазоні хвильових чисел (ν) 4000 – 200 cm^{-1} .

Термічне випаровування у вакуумі та нанесення тонкоплівкових покриттів на підкладки з різних матеріалів (оптичне скло К8, кварц, германій) та різної конфігурації (плоскопаралельні та клиноподібні пластини) проводили на установці ВУ-1 А в резистивному режимі з молібденових випарників при залишковому тиску 10^{-3} Па. Виміри оптичних (показник заломлення, коефіцієнт розсіювання) та експлуатаційних (механічна міцність, кліматична стійкість) параметрів покриттів проводилися за методиками, детальний опис яких наведено у [5].

Спектри дифузного відбиття компонентів системи ZnSe - Ge суттєво різняться між собою (рис. 1, криві 1, 2). Так, смуга поглинання ZnSe займає увесь УФ й частково видимий діапазон спектру до ~ 460 нм, а її „хвіст” тягнеться через увесь видимий діапазон аж до ближнього ІЧ діапазону спектру. Натомість у германію смуга поглинання лежить у видимому й (частково) у ближньому ІЧ діапазонах спектру – до 1500 – 1600 нм; у той же час смуги в УФ діапазоні спектру, очевидно, є відповідальними за тонку зонну структуру цієї речовини. Вказані значення короткохвильової межі області оптичної прозорості, в цілому, задовільно збігаються з даними про ширину забороненої зони (E_g) ZnSe та Ge, що становить, відповідно, 2,7 та 0,81 еВ [6]. До речі, ці параметри й визначають характерні оптичні властивості речовин, а саме, жовтий колір ZnSe та металево-сірий колір Ge.

ІЧ спектр ZnSe в діапазоні 4000 – 1000 cm^{-1} (рис. 2, крива 1) містить смуги з мінімумами при 3440 та 1610 й 1070 cm^{-1} , обумовлені, відповідно, валентними й деформаційними коливаннями зв'язків у молекулах кристалізаційної й сорбційної води, а також валентними коливаннями зв'язків Si - O. Слабкі, але гострі піки поблизу 3000 cm^{-1} , скоріш за усе, відповідають валентним коливанням зв'язків H-Se, частково сполучених водневими зв'язками з H₂O (розщеплення піка). Гострий пік при 215 cm^{-1} обумовлений коливаннями решітки ZnSe (тобто валентними коливаннями зв'язків Zn-Se). Отже, довгохвильову межу (λ_2) області оптичної прозорості ZnSe можна оцінити у 300 cm^{-1} (або приблизно 33 – 34 мкм).

ІЧ спектр порошку германію (рис. 2, крива 2) в діапазоні 4000 – 1000 cm^{-1} містить приблизно такі ж смуги, що й ZnSe (за винятком піків H₂Se), хоча й меншої інтенсивності. Слабка смуга при 560 cm^{-1} , скоріш за усе, обумовлена валентними коливаннями зв'язків Ge - O у домішці GeO, що утворюється на поверхні часток подрібненого германію. Значення λ_2 германію встановити не вдалося через обмеження в λ_2 матриці, тобто CsI.

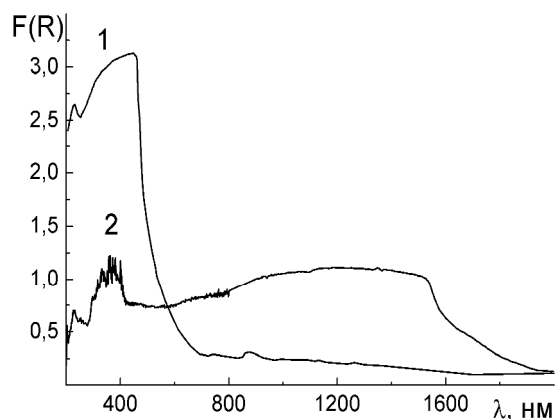


Рис. 1. Електронні спектри дифузного відбиття порошоків вихідних речовин: 1 – ZnSe; 2 – Ge.

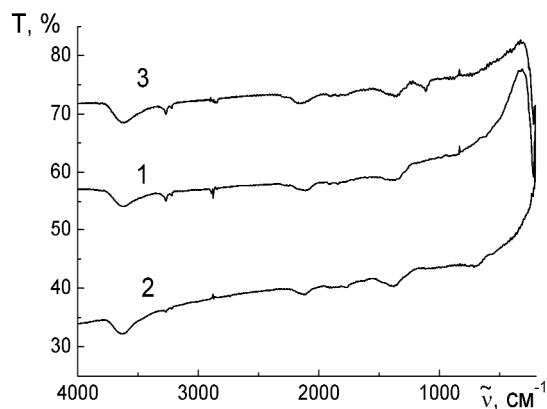


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання порошоків вихідних речовин та композиту, запресованих у матрицю CsI: 1 – ZnSe; 2 – Ge; 3 – спечений композит ZnSe – Ge.

II. Результати експерименту та їх обговорення

За фазовим складом композит ZnSe – Ge цілком представляє собою механічну суміш компонентів, що належать до кубічної сингонії з майже однаковими параметрами ґраток (0,567 нм та 0,566 нм, відповідно); натомість покриття, одержані з композиту, є рентгеноаморфними.

Що стосується ІЧ спектру композиту, то на ньому в діапазоні 4000 – 1000 cm^{-1} (рис. 2, крива 3) майже цілком відтворюються всі смуги, характерні для обох вихідних компонентів. Різниця полягає у тому, що зникає смуга валентних коливань зв'язків у домішці GeO, натомість з'являється суттєво виразніша смуга при 870 cm^{-1} , що, найімовірніше, належить GeO₂. Поява домішки GeO₂, очевидно, обумовлена окисненням або диспропорціонуванням GeO при високотемпературній обробці. Значення λ_2 композиту дещо зсувається у довгохвильовий діапазон (до 211 cm^{-1}) порівняно з таким для ZnSe. Виникає ще одна особливість в ІЧ спектрі пропускання спеченого композиту ZnSe – Ge, а саме: спектральні характеристики вихідних компонентів мають достатньо гладенький вигляд, у той час як спектральна крива композиту містить густу сітку пилоподібних пічків, інтенсивність яких посилюється у довгохвильовому діапазоні. Їхня природа поки що не знайшла переконливого пояснення, але відображає якісь особливості поведінки дисперсної системи композит – CsI, які суттєво відрізняються між собою за оптичними та й дисперсними характеристиками.

Можливим поясненням є таке. При високій температурі у композиті через близькість параметрів решіток компонентів відбуваються процеси утворення доволі широких областей твердих розчинів. При низькій температурі ці тверді розчини розпадаються з утворенням певної частки нанодисперсних компонентів. На користь цього свідчить суттєве зростання прозорості композиту в усьому досліджуваному інтервалі спектру, а також зниження залежності пропускання від хвильового числа порівняно з вихідними компонентами. Таким чином, можна припустити, що у самому композиті з'являються зародки наноструктури, що повною мірою реалізується у покритті.

Спектральні криві пропускання (рис. 3, крива 1) та відбиття (рис. 3, крива 2) свідчать про достатню високу однорідність тонкоплівкових покриттів, одержаних з композиту ZnSe – Ge. Короткохвильова межа (~ 700 нм) пропускання плівок лежить у проміжку значень між такою для покриттів з ZnSe [7] та Ge [8] й є зсунутою у довгохвильовий бік відносно покриття з композиту ZnS – Ge [4]. Останній факт свідчить на користь зростання показника заломлення (n) у тонкоплівковому покритті з ZnSe – Ge порівняно з таким для покриття з ZnS – Ge у відповідності з відомим правилом Мосса [9]:

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

Дійсно, як впливає із залежності $n = f(\lambda)$ (рис. 4), значення показника заломлення становлять 3,02 - 3,08 (стрімко зростаючи до значення 3,3 у діапазоні 2000 – 1000 нм), тоді як для плівки ZnS –

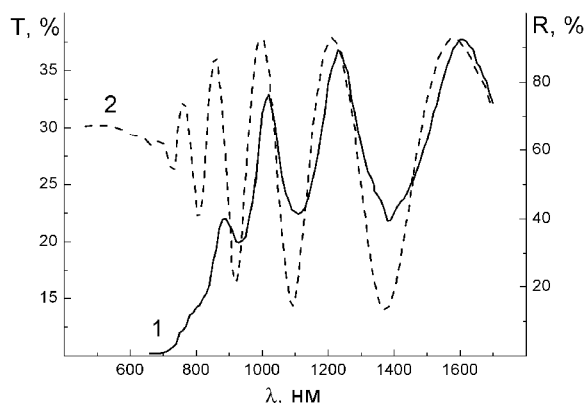


Рис. 3. Спектри пропускання (1) та відбиття (2) тонкоплівкових покриттів з композиту ZnSe – Ge на плоскопаралельній та клиноподібній пластинах зі скла К8, відповідно.

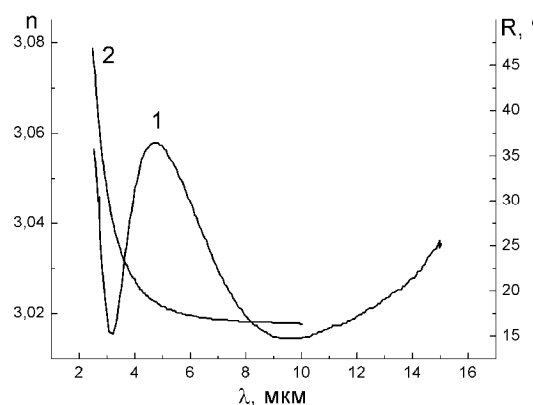


Рис. 4. Спектр відбиття (1) та дисперсія показника заломлення (2) тонкоплівкового покриття з композиту ZnSe – Ge, нанесеного на клиноподібну пластину з германію.

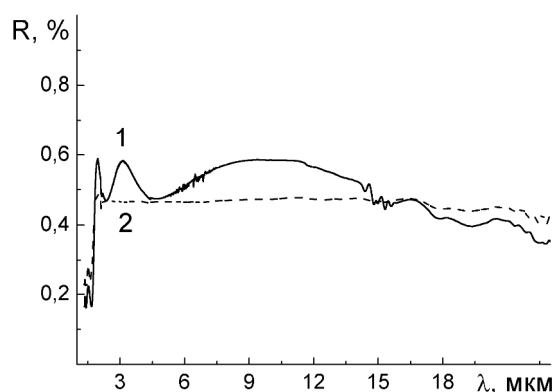
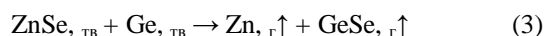


Рис. 5. Спектр пропускання підкладки з тонкоплівковим покриттям з композиту ZnSe – Ge (1) та підкладки з германію (2) у вигляді плоскопаралельної пластини.

Ge значення n при $\lambda > 1000$ нм є суттєво нижчими за 3,0 (~ 2,9). Коефіцієнт світлорозсіювання на підкладці з кварцового скла при 630 нм становить біля $5 \cdot 10^{-2}$ %, а механічна міцність (10000 обертів, тобто група 0) є значно вищою за таку для покриттів з ZnSe (або ZnS). Спектральна характеристика пропускання покриття з композиту ZnSe – Ge на підкладці з германію вказує на його прозорість аж до 16,5 - 17,0 мкм (рис. 5). Довгохвильова межа, напевно, обумовлена поглинанням оксидною плівкою (GeO) на поверхні основного покриття, одержаного з композиту.

Експериментальні результати підтверджують наявність певних особливостей у випаровуванні у вакуумі композиту ZnSe – Ge, що виявлено у випадку аналогічної системи ZnS – Ge. Дійсно, конгруентний характер (тобто спільне випаровування за відносно невисоких температур) процесу пояснюється його хімізмом, а саме, взаємодією між компонентами композиту за схемою:



й оберненим процесом при конденсації. При цьому відбувається наноструктурування покриття завдяки високій швидкості конденсації на підкладці.

Висновки

1. Рентгенівським фазовим аналізом та методом

- [1] Справочник технолога-оптика / М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп.– СПб.: Политехника, 679 с. (2004).
- [2] Технологические лазеры. Справочник. / Г.А. Абильситов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. // Под общ. ред. Г.А. Абильситова. Машиностроение, М. 2, 436 с. (1991).
- [3] Г.І. Кочерба, В.Ф. Зінченко, О.В. Мозкова, В.П. Соболев. Матеріал для інтерференційних покриттів / Патент №45354 на корисну модель Україна (51) МПК (2009) G02B 5/28., заявл. № 2009 04665, від 12.05.2009, від 03.09.2009 р.
- [4] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболев, Н.М. Белявіна. Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD // *Фіз. хім. тверд. тіла*, **12**(2) сс. 433-437 (2011)/
- [5] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфреюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єршомін, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фіз. хім. тверд. тіла*, **2**(3) сс. 351-360 (2001).
- [6] Ч. Пул–мл., Ф. Оуэнс. Нанотехнологии // Издание 4-е, исправленное и дополненное Техносфера: М., 336 с. (2009).
- [7] В.Ф. Зинченко, Г.А. Тетерин, Ю.В. Воробьев, В.В. Соенко, Т.Н. Сычева. Влияние примесей на некоторые оптические и электрофизические свойства селенида цинка // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, (2) сс. 59-63 (1995).
- [8] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol', O.V. Sviridova. Structural and spectral features of Germanium – based interference optics for infrared range of spectrum // *Phys. Chem. Solid State*, **13**(1) сс. 197-200 (2012).
- [9] T.S. Moss. Relations between the Refractive Index and Energy Gap of Semiconductors // *Phys. Stat. Solidi* (b), **131** pp. 415-427 (1985).

спектроскопії встановлено характер взаємодії між компонентами системи ZnSe – Ge у твердофазному стані та CVD механізм випаровування композиту у вакуумі й конденсації пари на підкладках. Виявлено можливість наноструктурування як у самому композиті, так й в одержаних з нього у тонкоплівкових рентгеноаморфних покриттях.

2. Область оптичної прозорості покриттів з ZnSe – Ge лежить в межах від 0,7 до 17 мкм, завдяки чому вони є перспективними для інтерференційної оптики ближнього й середнього ІЧ діапазонів спектру. Цьому сприяють достатньо високий показник заломлення (3,1 - 3,3), низькі оптичні втрати на розсіювання (~ 10^{-2} %) та високі механічна міцність (група 0) й кліматична стійкість покриттів.

Зінченко В.Ф. – завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, доктор хімічних наук, професор;

Чигринов В.Е. – магістр Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова;

Мозкова О.В. – начальник лабораторії;

Магунов І.Р. – старший науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, кандидат хімічних наук;

Тімухін Є.В. – науковий співробітник відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, кандидат хімічних наук;

Садковська Л.В. – провідний інженер відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів.

V. F. Zinchenko¹, V. E. Chygrynov², O. V. Mozkova³, I. R. Magunov¹,
Ye. V. Timukhin¹, L. V. Sadkovska¹

Effect of The Interaction In System ZnSe-Ge on the Properties of Composites and Obtained from them Thin-Film Coatings

¹*A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net*

²*Odesa National University, 2 Dvoryanska Str., 65044, Odesa, Ukraine*

³*Central Design Office "Arsenal", 8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine, borisgor@i.com.ua*

The character of the interaction and thermal evaporation in vacuum of the composites of ZnSe– Ge system is studied and CVD mechanism is revealed. Thin-film coatings obtained from composites exhibit high optical and operational parameters and regarded as promising ones for interference optics of the IR interval of a spectrum.

Key words: composite, optical properties, thermal evaporation, thin-film coatings, IR optics.