

В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, Є.В. Тімухін

CVD – композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ – діапазону спектра (огляд)

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

Встановлено загальний механізм термічного випаровування у вакуумі композитів халькогенід (оксид) металу – германій. Термодинамічними розрахунками оцінено значення умовних температур, які є суттєво нижчими порівняно з такими для вихідних компонентів. Виявлено можливість утворення при конденсації на підкладці також плівкових покриттів, які володіють високими оптичними й експлуатаційними параметрами.

Ключові слова: композит, халькогенід (оксид) металу, германій, термічне випаровування, тонкоплівкове покриття.

Стаття поступила до редакції 12.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Як відомо [1, 2], інтерференційна оптика базується на структурах тонких шарів речовин, що чергуються, та суттєво відрізняються своїми показниками заломлення (n_i). В одношаровому покритті, що нанесено на підкладку, для максимального можливого зменшення відбиття має зберігатися співвідношення:

$$n_n = n_{ш} \quad (1)$$

де n_n , $n_{ш}$ – показники заломлення підкладки й тонкого шару, відповідно.

Матеріали для нанесення покриттів різноманітними способами часто називають плівкоутворюючими матеріалами (ПУМ). Огляд властивостей й оптичних діапазонів ПУМ наведено, зокрема, у роботах [1-6]. В якості ПУМ найчастіше застосовують елементні речовини (Ge, Si, метали), фториди, оксиди, халькогеніди та деякі інші сполуки металів. Останнім часом все ширшим стає застосування складних сполук та композитних ПУМ для одержання тонкоплівкових покриттів із потрібними оптичними параметрами та механічною міцністю [7-9].

При одержанні покриттів методом термічного випаровування ПУМ у вакуумі з різними способами нагрівання (резистивний, електронно-променевий, лазерний) важливого значення набувають їхні термічні параметри, як от: температури топлення, кипіння (сублімації), а також термодинамічні

характеристики (ентальпія утворення, ентропія, теплосмієність тощо). Важливим технологічним параметром є т.зв. умовна температура ($T_{ум.}$) – значення температури, за якої пружність пари ПУМ сягає 0,01 мм.рт.ст., або 1,33 Па, тобто $\sim 10^{-5}$ атм. [1]. За таких умов розпочинається із помітною швидкістю випаровування ПУМ у вакуумі з наступною конденсацією на підкладці, що утримується за значно нижчої температури (як правило, 100 - 200°C). Термічні характеристики деяких з ПУМ наведено у табл. 1.

I. Механізм випаровування

Розрізняють два основні способи термічного випаровування для одержання тонкошарових покриттів: PVD ("Physical Vapor Deposition") – та CVD ("Chemical Vapor Deposition") – процеси. При першому, як правило, на підкладці конденсується речовина того ж складу, що й у плівкоутворюючого матеріалу. Такими є практично всі фторидні (MgF_2 , LiF , ScF_3 , LaF_3 і т. ін.), деякі оксидні (Li_2O , MgO , PbO , B_2O_3) та халькогенідні (PbS , ZnS , $PbSe$, $PbTe$, GeS) ПУМ.

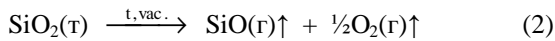
Слід зазначити, що деякі з цих матеріалів можуть у процесі випаровування цілком розкладатися, а при конденсації знову "складатися", щоправда, іноді у іншій модифікації або ж іншому ступені дисперсності. Це стосується багатьох оксидів та халькогенідів. Наприклад, діоксид силіцію при випаровуванні частково розкладається:

Таблиця 1

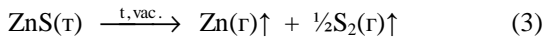
Термічні характеристики германію та деяких халькогенідів й оксидів металів, що входять до складу CVD – композитів та продуктів їхньої взаємодії

Формула ПУМ	Температура, °C		
	Топлення	Кипіння	T _{ум.} (P _{ПУМ} =1,33Па)
Ge	937	2850	1410
ZnO	1975(P)	1725*	1210
ZnS	1850(P)	1665*	828
ZnSe	1575(P)		788
Zn	419	906	291
GeO	–	>700*	513
GeS	655		380
GeSe	667	1140	381
GeO ₂	1086(α)/1116(β)	–	–
SnO ₂	1630	2500	–
SnO	1040	1425	584

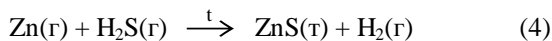
* – сублимація



За аналогічною схемою випаровуються діоксиди германію, олова, цирконію тощо. Натомість халькогеніди деяких металів (зокрема, цинку або кадмію) у газоподібному стані практично не містять молекул сполук, які майже цілковито розкладаються, наприклад:

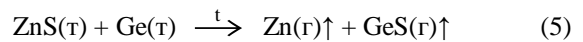


У CVD – процесі матеріали, що випаровуються, взаємодіють одне з одним, й за своїм складом покриття не є цілком подібним (а подекуди цілковито відмінним) до вихідних матеріалів. Прикладом такого роду процесу є утворення покриття з ZnS за рахунок реакції у газуваному стані:



Детальний огляд робіт з одержання ZnS способом CVD зроблено автором [10]. Можна також зазначити відомості про властивості полікристалічного ZnS, одержаного способом CVD, в огляді [11]. Є також матеріали (ми пропонуємо називати їх CVD – композитами), механізм випаровування яких (тобто за наявністю хімічної взаємодії) нагадує CVD – процес, проте склад покриттів є більш-менш схожим на склад вихідного матеріалу, тобто він має дещо спільне й з PVD – процесом. Одним з найперших представників CVD – композитів є система ZnS-Ge, запропонована понад 20 років тому для одержання покриттів зі змінним показником заломлення – від 2,2 (ZnS) до 4,0 (Ge) [12]. Розглянемо детальніше механізм випаровування CVD – композиту даного складу. Проблема полягає у тому, що умовні температури складових цього композиту (828 й 1410°C) є дуже відмінними; це має призводити до того, що тиск насиченої пари компонентів при нижчій з цих двох температур мав би відрізнятись у ~ 10⁵ разів. Таким чином, вони

фактично мали б випаровуватися окремо, а точніше, мав би випаровуватися тільки ZnS, у той час як Ge мав би залишатися незмінним у випарнику. Проте, як показує експеримент, спільне випаровування саме обох компонентів має місце аж від 0 до майже 45 % мас. Ge [13]. При такому або ж більшому вмісті германію залишок від випаровування містить переважно фазу германію. Натомість, при меншому вмісті германію залишок складається переважно з фази ZnS. Отже, як не дивно, композит поводить себе подібно до сполуки певного складу, а саме, ZnS : Ge = 1 : 1. Саме це нібито стехіометричне співвідношення відповідає вмісту 42,6 % мас. Ge у системі ZnS-Ge, що є досить близьким до зазначеного вище граничного складу. Спадає на думку, що процес випаровування композиту спряжений з хімічною взаємодією між компонентами за схемою:



Внаслідок цієї реакції утворюються дві легкі речовини, причому тиск пари кожної з них, очевидно, є значно вищим за такий не тільки для Ge, але й ZnS. Зазначена вище реакція за рівнянням (5) є ендотермічною ($\Delta H_{298}^0 = +135$ кДж/моль); проте, нижче, ніж для розкладання ZnS ($\Delta H_{298}^0 = +205$ кДж/моль) значення ентальпії цієї реакції, дозволяє припустити, що CVD – процес має відбуватися при температурі, нижчій за T_{ум.} для ZnS. Справа полягає у суттєвому зростанні ролі ентропійної складової (TS_T) за умов високих температур й низького тиску ("вакууму"). Термодинамічні розрахунки процесів випаровування CVD – композитів проводилися у квазірівноважному наближенні. Значення термодинамічних функцій розраховували за відомими співвідношеннями й наведеними у [13] даними:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT \quad (6)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT + R \ln \prod_{i=1}^n P_i^{\nu_i} \quad (7)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T = 0 \quad (8)$$

де ΔH_T^0 , ΔS_T , ΔG_T – відповідно, ентальпія, ентропія та вільна енергія Гіббса процесу випаровування, ΔC_p^0 – алгебраїчна сума теплоємностей продуктів (газуватих) та вихідних компонентів (твердих) CVD – композиту, P_i – парціальні тиски газуватих продуктів випаровування при умові, що $\sum_{i=1}^n P_i \approx 10^{-5}$.

Вирішивши систему рівнянь, у підсумку знаходили значення $T = T_{ум.}$. У табл. 2 наведено значення термодинамічних функцій реакцій у стандартному та реальному станах, а саме, ΔH_{298}^0 та ΔH_T^0 , а також табличні (для компонентів CVD – композитів) та розраховані (для самих композитів) значення $T_{ум.}$. Зазначені величини наведено не тільки для розглянутої вище системи ZnS-Ge, але й для аналогічних систем ZnSe-Ge, ZnO-Ge, а також деяких інших систем, що виявляють ознаки CVD – композитів (GeO₂-Ge, SnO₂-Ge [14]). Результати експериментального дослідження зазначених CVD – композитів представлено раніше у наших роботах [14-20]. Заради справедливості слід

зазначити, що системи на основі Ge, зокрема, систему ZnO-Ge досить детально досліджено раніше авторами [21-24]. Проте, спосіб одержання тонкоплівкових покриттів у цих випадках суттєво відрізнявся від такого за CVD – механізмом, а саме: кожен шар певної товщини одержували магнетронним розпиленням компонентів з окремих мішеней з наступною термічною обробкою для дифузійного перемішування шарів.

З даних табл. 2 впадає в око наявність кореляції між значеннями ΔH_{298}^0 та ΔH_T^0 , з одного боку, та $T_{ум.}$ – з іншого. Так, значення $T_{ум.}$ для CVD – композитів на основі сполук цинку й германію є значно нижчими за такі для окремих сполук цинку (не кажучи про Ge). Особливо помітною є різниця для ZnO та системи ZnO-Ge (понад 600°C), що корелює з відповідними значеннями ΔH_{298}^0 реакцій (+350 та +96 кДж/моль). Цей факт є важливим, оскільки розкриває широкі можливості й доступні шляхи для одержання покриттів на основі ZnO. Слід зазначити, що одержати покриття з чистого ZnO термічним випаровуванням у вакуумі є практично неможливим, а єдино широко доступним є спосіб магнетронного розпилення, що значно поступається першому за ефективністю.

Слід окремо відзначити CVD – композити типу MO₂ (M - Ge, Sn)-Ge. Справа у тому, що аналогічно ZnO, зі зазначених діоксидів практично неможливо

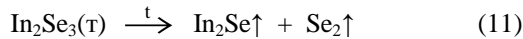
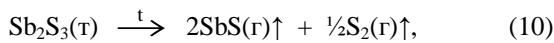
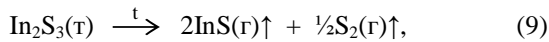
Таблиця 2

Термодинамічні параметри реакцій у твердому та комбінованому твердому-газуватому стані у композитах типу халькогенід (оксид) металу – германій

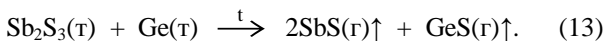
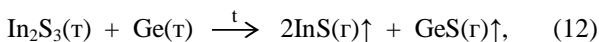
Система	Рівняння реакції	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Рівняння реакції	ΔH_T^0 , кДж/моль	$T_{ум.}$, °C
ZnO	$ZnO \rightarrow Zn + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	+ 350	$ZnO \xrightarrow{t} Zn \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$?
ZnO – Ge	$ZnO + Ge \rightarrow Zn + GeO$	+ 96	$ZnO + Ge \xrightarrow{t} Zn \uparrow + GeO \uparrow$	+ 435	583
ZnS	$ZnS \rightarrow Zn + S$	+ 205	$ZnS \xrightarrow{t} Zn \uparrow + \frac{1}{2}S_2 \uparrow$		828
ZnS – Ge	$ZnS + Ge \rightarrow Zn + GeS$	+ 135	$ZnS + Ge \xrightarrow{t} Zn \uparrow + GeS \uparrow$	+ 442	602
ZnSe	$ZnSe \rightarrow Zn + Se$	+ 167	$ZnSe \xrightarrow{t} Zn \uparrow + \frac{1}{2}Se \uparrow$?	788
ZnSe – Ge	$ZnSe + Ge \rightarrow Zn + GeSe$	+ 84	$ZnSe + Ge \xrightarrow{t} Zn \uparrow + GeSe \uparrow$	+ 406	546
GeO ₂	$GeO_2 \rightarrow GeO + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	+ 325	$GeO_2 \xrightarrow{t} GeO \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$?	?
GeO ₂ – Ge	$GeO_2 + Ge \rightarrow 2GeO$	+ 70	$GeO_2 + Ge \xrightarrow{t} 2GeO \uparrow$	+ 466	559
SnO ₂	$SnO_2 \rightarrow SnO + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$	+ 295	$SnO_2 \xrightarrow{t} SnO \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$?	?
SnO ₂ – Ge	$SnO_2 + Ge \rightarrow SnO + GeO$	+ 40	$SnO_2 + Ge \xrightarrow{t} SnO \uparrow + GeO \uparrow$	+ 556	703

одержати покриття стехіометричного складу шляхом термічного випаровування через їх розкладання у вакуумі й незначну леткість. Не надто високі значення $T_{ум}$. CVD – композитів на їх основі (табл. 2) дозволяють сповідатися на можливість одержання покриттів й у цьому випадку; особливо цікавою має бути система SnO_2 -Ge завдяки можливому застосуванню SnO_2 для одержання електропровідних покриттів, що не містять індію.

Отже, до кола CVD – композитів потрапляють такі ПУМ, які є не надто леткими й стійкими, аби самостійно витримати процес термічного випаровування; проте у сполученні з германієм вони здатні утворювати достатню леткі сполуки й відтворюватися при конденсації. Такими є, крім описаних вище, оксиди й халькогеніди р-металів у вищих або проміжних ступенях окиснення: In_2O_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , Sb_2S_3 та Sb_2Se_3 . Всі вони випаровуються з розкладанням, наприклад:



Отже, процес випаровування CVD – композитів на їхній основі має змінитися таким чином, щоб замінити халькоген у газуватій фазі на іншу летку речовину. Наприклад, у випадку композитів складу In_2S_3 -Ge та Sb_2S_3 -Ge схеми випаровування мають бути наступними:



Оскільки, на відміну від CVD – композитів на основі халькогенідів цинку, тут виникає більш різноманітна кількість продуктів взаємодії (наприклад, InS , In_2S_2 , In_2S тощо у випадку системи In_2S_3 -Ge або SbS , Sb_4S_3 , Sb_3S_2 , Sb_4S_4 у випадку системи Sb_2S_3 -Ge) термодинамічні розрахунки рівноваг в таких системах є утрудненими. Проте, аналогічним чином можна сподіватися (що знайшло експериментальне підтвердження) на зниження $T_{ум}$ порівняно з вихідними компонентами – оксидами й халькогенідами р-металів.

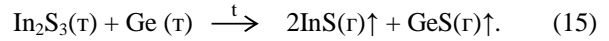
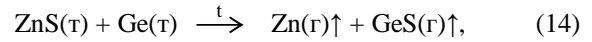
У процесах за участю CVD – композитів на основі германію та складних халькогенідів механізм випаровування, природно ускладнюються. Тут слід розглянути, як мінімум, два випадки:

I-й випадок: система $EuIn_2S_4$ -Ge.

Складний халькогенід можна розглядати як сполуку двох халькогенідів – EuS та In_2S_3 з поправкою на енергію зв'язку між ними. Оскільки енергетична міцність зв'язків $Eu-S$ ($\Delta H_{298} = -453$ кДж/моль $Eu-S$) є значно більшою, ніж ΔH_{298} $In-S$ ($\Delta H_{298} = -142$ кДж/моль), взаємодія у CVD – композиті буде йти переважно з останнім з компонентів згідно наведеної вище схемі (12), тобто тут наявне інконгруентне випаровування композиту.

II-й випадок: система $ZnIn_2S_4$ -Ge.

Зв'язки $Zn-S$ є співмірними за міцністю зі зв'язками $In-S$ (значення ΔH_{298} дорівнюють, відповідно, -200 й -142 кДж/моль $M-S$). Отже, реагувати з Ge за наведеними вище схемами вони будуть також приблизно однаково:

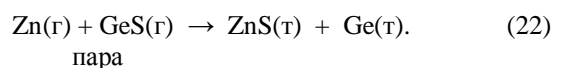
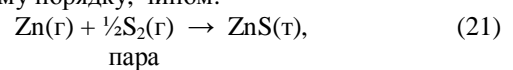


тобто, у даному випадку має місце близьке до конгруентного випаровування композиту.

Проблема конгруентності термічного випаровування у вакуумі є актуальною не лише для CVD – композитів, але інших багатокомпонентних ПУМ, й не тільки халькогенідних, а й оксидних та фторидних. Розглянемо дещо детальніше це питання стосовно халькогенідів цинку, що, як зазначалося вище, випаровуються з розкладанням на компоненти. Отже, сульфід й селенід цинку випаровуються нібито конгруентно, принаймні за складом ПУМ та конденсату. Проте, слід зазначити, що умовні температури Zn та S відрізняються аж на $168^\circ C$ ($T_{ум}(Zn) > T_{ум}(S)$); суттєво меншою є різниця у значеннях $T_{ум}$. у випадку Zn та Se (лише $58^\circ C$). При випаровуванні відповідних композитів ZnS -Ge та $ZnSe$ -Ge співвідношення умовних температур змінюється на користь утворюваних халькогенідів германію: різниці у $T_{ум}$. становлять, відповідно, $89^\circ C$ та $90^\circ C$ для сульфідного та селенідного композитів ($T_{ум}(ZnX) > T_{ум}(Zn)$). Таким чином, відбувається певне вирівнювання леткостей компонентів у CVD – композитах та зміна їхнього співвідношення. Це має певним чином позначитися на складі, структурі та властивостях одержуваних конденсатів. Що стосується оксидних систем, зокрема, ZnO -Ge, тут різниця у значеннях $T_{ум}$. є значно більшою й становить $280^\circ C$, що свідчить про далеко не конгруентний характер випаровування композиту. Так, якщо $T_{ум}(GeO) \approx 513^\circ C$, то співвідношення пружностей пари Zn та GeO за даної температури становить понад 150, у той час як для системи $GeS(Se)$ -Ge – біля 30. Таким чином, питання механізму взаємодії й випаровування у подібного роду системах залишається недостатньо з'ясованим.

II. Конденсація CVD – композитів та властивості покриттів

Схеми конденсації пари у випадку халькогенідів цинку та CVD – композитів на їхній основі, записуються аналогічним до випаровування, але у зворотному порядку, чином:



При цьому слід враховувати наступне. В обох випадках, перед тим, як утворити кристали ZnS та Ge на поверхні підкладки, слід розірвати зв'язки S = S у першому випадку або Ge = S – у другому. Енергії зв'язків у згаданих молекулах становлять при 298 К, відповідно, 425 та 551 кДж/моль [25]. Отже, реакція між Zn та S₂ має йти набагато швидше, ніж між Zn та GeS при конденсації пари CVD – композиту. Слід зазначити при цьому, що молекули Zn та S₂ мають володіти вищою кінетичною енергією, ніж молекули Zn та GeS через помітно вище значення T_{ум.} ZnS порівняно з композитом; це також має сприяти більшій швидкості взаємодії часток при конденсації пари ZnS на підкладці порівняно з парою композиту. Судячи із зазначеного вище, пересичення пари CVD – композиту на підкладці має бути значно більшим порівняно з парою ZnS. Це, як відомо [26, 27], має сприяти прискоренню зародкоутворення, а отже, й наноструктуруванню конденсату, одержаного з пари ZnS-Ge. Крім того, вище абсолютне значення ентальпії конденсації пари ZnS

має сприяти розбудові кристалічної ґратки цинк сульфід. Натомість менша ентальпія процесу при конденсації пари CVD – композиту має залишити структури ZnS й Ge у первісному, нанокристалічному стані. Це припущення підтверджується даними рентгенівського фазового аналізу. Так, якщо на дифрактограмі вихідного CVD – композиту складу ZnS – Ge (рис. 1) чітко проявляються піки, що відповідають окремим фазам компонентів – ZnS (наразі вюртцитної модифікації) та Ge кубічної модифікації, то дифрактограма покриття, нанесеного на підкладку зі скла, містить лише широке розмите гало з вершиною, розташованою в області піків германію. У той же час покриття з ZnS завжди мають кристалічну структуру (сфалерит), і лише при незначній товщині (100-150 нм) спостерігається характерне уширення піків, що вказує на певне наноструктурування плівок (рис. 2). Аналогічне до системи ZnS-Ge наноструктурування у тонкопліткових покриттях спостерігається й для інших CVD – композитів.

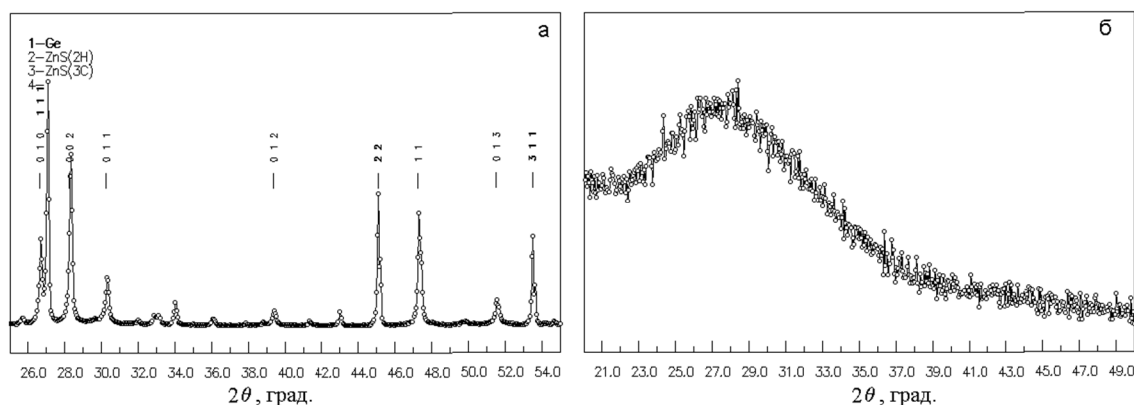


Рис. 1. Фрагменти дифракційних спектрів композиту на основі системи ZnS - Ge (45 % мас. Ge) (а) та покриття з нього (б).

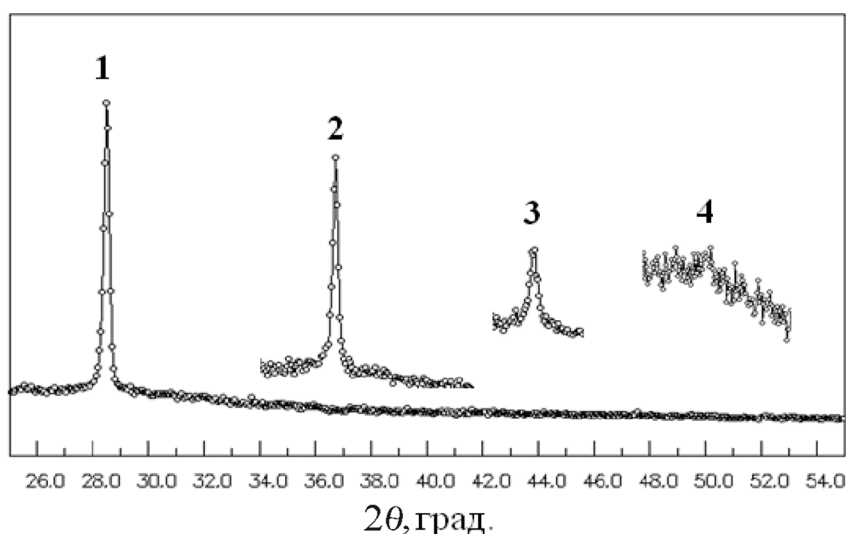


Рис. 2. Дифракційні піки відбиттів (111) модельних покриттів з ZnS-сфалерит для плівок з оптичною товщиною (nd): 1 – 1350, 2 – 750 і 3 – 450 (збільшення в два рази по відношенню до першого піка), 4 – 150 нм (збільшення в п'ять разів).

Значну роль у цих процесах, очевидно, відіграє виключна висока здатність германію до аморфізації у тонкоплівковому стані [28, 29]. Можливо, це пов'язано з тим, що при конденсації пари Ge відбувається кардинальна зміна координації атомів від $N = 2$ до $N = 8$ й, далі, до $N = 4$.

Слід зазначити, що утворення наноструктур при конденсації пари CVD – композитів на різноманітних підкладках сприяє поліпшенню оптичних й експлуатаційних параметрів утворюваних покриттів. Залишок від випаровування CVD – композиту містить переважно ZnS (сфалерит). Аналогічним чином поводить себе й CVD – композит на основі системи ZnSe-Ge. Проте, у даному випадку легкість композиту має бути суттєво вищою, порівняно із попередньо розглянутою системою оскільки ΔH_{298}° реакції:



є значно нижчою (+77 кДж/моль), ніж для системи ZnS – Ge (+135 кДж/моль). Крім того, різниця у енергіях дисоціації молекул GeSe та Se₂ є суттєво більшою (180,2 кДж/моль), ніж у випадку композиту ZnS-Ge (125,7 кДж/моль); отже, рівень пересичення пари GeSe має бути значно вищим порівняно із ZnSe. Звідси можна зробити висновок, що здатність до наноструктурування композиту ZnSe-Ge має теж зростати порівняно із попереднім композитом, ZnS-Ge.

Більшість з розроблених CVD – композитів випробувана методом термічного випаровування у вакуумі та вимірюванням оптичних й експлуатаційних властивостей одержаних конденсацією на підкладках тонкоплівкових покриттів. Застосовано, як правило, резистивний (тобто нагріванням потужним струмом) варіант термічного випаровування. Усі методики достатньо детально описано нами у роботі [30], а результати запатентовано в Україні [31-36].

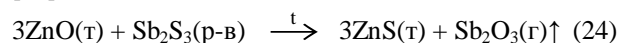
У табл. 3 наведено найбільш загальні дані про параметри покриттів, одержаних з CVD – композитів на основі систем халькогенід (оксид) металу-германій. Спробуємо провести порівняльний аналіз наведених параметрів покриттів. Звичайно, одразу впадає в око, що такий параметр, як показник заломлення (n) у покритті, що складається з ZnS та Ge, є значно нижчим порівняно з таким для масивних матеріалів. Так, значення n для масивного зразка Ge поблизу межі пропускання (< 1900 нм) має становити ~ 4,0, натомість у покритті його значення ледь сягає 3,6. Ці зміни у значеннях n (як, до речі, і значення меж прозорості) пов'язані з частковим (ZnS) або повним (Ge) наноструктуруванням у тонкоплівковому покритті, про яке йшлося вище. Значення n для покриттів з композиту ZnS-Ge приблизно дорівнюють середньоарифметичному зі значень n для його окремих компонентів у наноструктурованому стані з деяким від'ємним відхиленням. Слід зазначити, що покриття, одержане з попередньо очищеного від оксидних домішок ZnS у парі з Ge, володіє

надзвичайно високою механічною міцністю, що є набагато вищою за таку як для стандартного ZnS, так і для Ge. Також помітним є той факт, що покриття, одержані з CVD – композитів типу оксид металу – германій, як не дивно, є в цілому менш міцними, ніж з халькогенідних композитів. Певне, це пов'язано з доволі інтенсивною взаємодією оксиду як компонента CVD – композиту з матеріалом випарника (Mo, Ta тощо) з вивільненням вельми легких компонентів, що особливо стосується системи ZnO-Ge. Ще однією особливістю є те, що покриття, одержані з селенідних CVD – композитів, виявилися досить міцними, хоча покриття з самих селенідів металів є досить м'якими й нетривкими. Це є свідченням того, що утворюванні при конденсації нанокompозити суттєво відрізняються (у кращий бік) від їхніх складових.

Що стосується оптичних характеристик, покриття з CVD – композитів не виявили якихось значних особливостей. Так, значення показників заломлення цілком очікувано зростають при аніонній заміні на важчий аналог у ряді оксидні – сульфідні – селенідні CVD – композити, займаючи певне проміжне положення між значеннями n вихідних компонентів, тобто між халькогенідом (оксидом) та Ge. Значення коефіцієнту розсіювання для покриттів, одержаних з CVD – композитів, в цілому є дещо нижчими порівняно зі відповідними значеннями для покриттів з вихідних компонентів. Проте, наявних даних з оптичних параметрів покриттів з CVD – композитів поки що недостатньо для встановлення загальних закономірностей їхньої зміни. Слід також зазначити в цілому кращу технологічність CVD – композитів (нижче значення струму нагріву випарника, спокійніший хід процесу випаровування та конденсації), що не є дивним, зважаючи на нижчі значення $T_{ум}$ для них порівняно з вихідними оксидами (особливо) й халькогенідами металів.

Проте, у CVD – композитах як ПУМ наявні певні обмеження. У своїй переважній більшості, це – матеріали для ІЧ – діапазону спектру, хоча завдяки проявові "блакитного" зсуву, обумовленого квантово-розмірним ефектом у наночастинках, що складають плівкове покриття, деякі з них є прозорими (частково) й у видимому діапазоні. Проте, цей факт можна сприймати й як певну перевагу, оскільки далеко не всі ІЧ – матеріали (а це переважно халькогеніди металів) володіють широким набором значень показника заломлення й надвисокою міцністю у покритті, як це є притаманним для CVD – композитів та відповідним покриттям з них.

Підвищену легкість CVD – композитів використано для глибокої очистки матеріалів, зокрема, того ж цинк сульфід. Раніше було розроблено спосіб цілковитого видалення оксигенвмісної домішки (ZnO) з ZnS шляхом обробки матеріалу із сульфуроуючою добавкою Sb₂S₃ [37] шляхом взаємодії за схемою:



Таблиця 3

Оптичні й експлуатаційні властивості одношарових покриттів, одержаних термічним випаровуванням у вакуумі й наступною конденсацією CVD – композитів

Склад ПУМ	Показник заломлення			Коефіцієнт розсіювання, %	Механічна міцність, обертів	Кліматична стійкість, тривкість до термоудару
	$\lambda=500$ нм	$\lambda=1000$ нм	$\lambda=1900$ нм			
ZnS	2,4	2,2		0,19	2600	+
Ge		4,2	3,6		3600	+
ZnS – Ge		3,1		0,11	2000 (10000*)	+
**ZnS – Ge		3,2 ($\lambda=750$ нм)		0,68	15000	+
ZnSe – Ge		3,3	3,1	0,05	10000	+
ZnO – Ge				0,55	5500	+
GeO ₂ – Ge		2,2 ($\lambda=1600$ нм)		–	4000	+
SnO ₂ – Ge			2,1 ($\lambda=1800$ нм)		4000	+
Sb ₂ S ₃ – Ge	3,1			0,02	4500	+
Sb ₂ Se ₃ – Ge		3,7 ($\lambda=770$ нм)			7000	+
In ₂ Se ₃ – Ge		3,5 ($\lambda=770$ нм)			>8000	+
EuIn ₂ S ₄ – Ge		3,4 ($\lambda=940$ нм)			>20000	+
EuIn ₂ Se ₄ – Ge		3,6 ($\lambda=940$ нм)			9000	+

Примітка: * – одиничний випадок; ** – ZnS попередньо очищений від домішок ZnO

Оксид стибію має підвищену, порівняно зі Sb₂S₃, леткість й після ретельної (дво- або триразової) обробки видаляється із зони реакції. Проте, наступна операція – видалення надлишку Sb₂S₃ через значно меншу леткість цієї сполуки являє собою неабияку проблему. Справа у тому, що при термічному випаровуванні у вакуумі такого матеріалу із залишками добавки, остання через підвищену леткість першою осаджується на підкладці, перед початком конденсації основного матеріалу, ZnS. Це призводить до різкого погіршення (замість очікуваного покращення) оптичних, а особливо – експлуатаційних (адгезія, механічна міцність) одержуваних покриттів. Для запобігання такої небажаної дії є потрібною тривала термообробка при підвищених (800-900°C) температурах, що є небажаним. Було запропоновано [20] вводити до легованого із залишками Sb₂S₃, матеріалу (ZnS) певної (вельми незначної) кількості добавки Ge, який утворює із залишком Sb₂S₃ CVD – композит, що володіє значно вищою леткістю. Це, в свою чергу, значно спрощує процес видалення залишків легуючої добавки, який відбувається при відносно невисокій температурі (650-700°C) й є нетривалим. Очищений у такий спосіб сульфід цинку володіє добрими оптичними властивостями й надвисокою механічною міцністю. З його застосуванням розроблено оптичний елемент з антибликовим покриттям, що також

володіє значними перевагами порівняно зі стандартними виробом (із покриттям з Ge), особливо, вищою механічною міцністю й кращим відбиттям [38]. До речі, CVD – композит ZnS-Ge, одержаний з очищеного таким чином сульфиду цинку, володіє більш високими оптичними й експлуатаційними властивостями у тонкоплівковому покритті (табл. 3).

Висновки

Розроблено новий тип матеріалів на основі систем халькогенід (оксид) металу – германій, які названо CVD – композитами. Механізм їх функціонування полягає у обмінній гетерогенній реакції з утворенням летких сполук, їх випаровуванні та наступній конденсації з утворенням покриттів на підкладках. Термодинамічними розрахунками встановлено значення умовних температур ($T_{ум.} = T_{p=1,33Па}$), які є суттєво нижчими за $T_{ум.}$ окремих компонентів. У випадку систем халькогенід р–металу (In, Sb) – германій або складний халькогенід – германій розрахунки є ускладненими через багатфакторність процесів. Конденсація пари при CVD – процесі призводить до утворення наноструктурованих композитів, що надають покриттям високої міцності та оптичної прозорості. Значення показника заломлення покриттів

становлять від 2,2 до 3,7 залежно від складу CVD – перспективними матеріалами для інтерференційної композиції та діапазону спектра. CVD – композиції є оптики, що функціонує в ІЧ – діапазоні спектра.

- [1] И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах и др., под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова, Справочник технолога-оптика (Машиностроение, Ленинград, 1983).
- [2] Г.А. Абилюсов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др., Технологические лазеры. Справочник. Под общ. ред. Г.А. Абилюсова (Машиностроение, Москва, 1991).
- [3] В.Ф. Зінченко, В.П. Соболев, Г.І. Кочерба, Є.В. Тімухін, Фіз. і хім. тверд. тіла 8(3), 441(2007).
- [4] В.Ф. Зінченко, Оптический журнал 73(12), 72(2006).
- [5] В.Ф. Зінченко, Е.В. Тімухін, В.П. Соболев, О.В. Мозговая, Г.И. Кочерба, Оптический журнал 79(7), 75(2012).
- [6] M. Friz, F. Waibel, Optical Interference Coatings, / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds) Springer-Verlag, Berlin, 105(2003).
- [7] V. Zinchenko, J. Fluorine Chemistry 131(2), 159(2010).
- [8] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболев, Н.М. Белявіна, Фіз. і хім. тверд. тіла 12(2), 433(2011).
- [9] V. Zinchenko, Functional Materials 7(2), 353(2000).
- [10] J. Mc. Cloy, Proc. of SPIE, 6545, 65403(2011).
- [11] Э.В. Яшина, Неорган. материалы 39(7), 786(2003).
- [12] А.Ф. Горбунов, В.П. Карфидов, Г.И. Кочерба, Д.М. Фейгин, Ш.А. Фурман, Материал для оптических покрытий. А.С. СССР. SU №1679451 А1, заявл. 19.07.1989, опубл. 23.09.1991. Бюл. №35.
- [13] M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002).
- [14] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Л.В. Садковська, Укр.хім.журн. 79(10), 91(2013).
- [15] В.Ф. Зінченко, В.Э. Чигринов, Л.В. Садковская, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, А.В. Нечипоренко, Укр.хим.журн. 81(2), 101(2015).
- [16] В.Ф. Зінченко, В.Э. Чигринов, И.Р. Магунов, А.О. Стоянов, Укр.хим.журн. 80(8), 96(2014).
- [17] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Є.В. Тімухін, Л.В. Садковська, Фіз. і хім. тверд. тіла 13(3), 785(2012).
- [18] В.Ф. Зінченко, В.Э. Чигринов, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, А.О. Стоянов, Вісн. Українського матеріалознавчого товариства 1(7), 115(2014).
- [19] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, І.В. Стоянова, Фіз. і хім. тверд. тіла 15(2), 366(2014).
- [20] V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, O.V. Mozkova, I.R. Magunov, I.P. Kovalevska, Physics and Chemistry of Solid State 15(3), 579(2014).
- [21] J. Clalot, G. Canpet, M. Jean, M. Nistor and A. Rougier, Mater. Res. Soc. symp. Proc. 1328(2011).
- [22] H. Lv, D.D. Song, H.O. Li, D.M. Li, G.T. Zou, Nanoscale Res. Lett. (5), 620(2010).
- [23] U. Pal, G. Casanubias – Segura, O. Zarate-Corona, Solar energy materials & solar cells (76), 305(2003).
- [24] G. Casanubias – Segura, O. Zarate-Corona, Superficies y Vacio 13, 77(2001).
- [25] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев, Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И. и др. (Химия, Ленинград, 1983).
- [26] О. Смакула, Монокристали (вирощування, виготовлення та застосування) (Рада, Київ, 2000).
- [27] Д.М. Заячук, Нанотехнології і наноструктури: Навч. посібник (Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", Львів, 2009).
- [28] P. Višcor, R. Cattell, R. P. Ferrier, A. D. Yoffe., Proc. Sixth Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond. „Structure and properties of non-crystalline semiconductors” (Ed. B.T. Kolomoets). Nauka, Leningrad, 1976). P.58.
- [29] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol', O.V. Sviridova, Phys. and Chem. of Solid State 13(1), 197(2012).
- [30] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна, Фіз. і хім. тверд. тіла 2(3), 351(2001).
- [31] Патент України на корисну модель №75529. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболев В.П., Садковська Л.В., Чигринов В.Е. Матеріал для тонкоплівкових одношарових покриттів. Заявка у 2012 04238; заявл. 05.04.2012, опубл. 10.12.2012, Бюл. №23.– 4 с.
- [32] Патент України на винахід №103827. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозкова О.В., Соболев В.П., Садковська Л.В., Чигринов В.Е. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка а 2012 04240; заявл. 05.04.2012, опубл. 25.11.2013, Бюл. №22.– 4 с.

- [33] Патент України на корисну модель №81076. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка № u 2012 12780; заявл. 09.11.2012; опубл. 25.06.2013. Бюл. №12.– 4 с.
- [34] Патент України на корисну модель №87624. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка u 2013 11298; заявл. 23.09.2013, опубл. 10.02.2014, Бюл. №3.– 4 с.
- [35] Патент України на корисну модель №92947. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка u 2014 03805. заявл. 11.04.2014, опубл. 10.09.2014, Бюл. №17.– 4 с.
- [36] Патент України на винахід №107587. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В., Магунов І.Р. Матеріал для інтерференційних покриттів та тонкоплівкове одношарове покриття. Заявка а 2012 12779; заявл. 25.07.2013, Бюл. №14. Опубл. 26.01.2015, Бюл.№2.–4 с.
- [37] В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, Л.В. Садковская, И.В. Стоянова, Е.В. Тимухин, Е.О. Витюкова, И.П. Ковалевская, Укр.хим.журн. 77(12), 78(2011).
- [38] Патент України на корисну модель №91274. Чигринов В.Е., Зінченко В.Ф., Мозкова О.В. Застосування високочистого сульфїду цинку як матеріалу для світлопоглинальних покриттів. Заявка u 2014 01241; заявл. 10.02.2014., опубл. 25.06.2014, Бюл. №12.– 4 с.

V.F. Zinchenko, V.E. Chygrynov, Ie.V. Timukhin

CVD – Composites as Perspective Materials for Interference Optics of an IR Spectrum Range (Review)

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

The general mechanism of thermal evaporation in vacuum of chalcogenide (oxide) metal – germanium composites is established. Thermodynamic calculations define values of conditional temperatures which are essentially lower in comparison with such for initial components. Possibility of formation at condensation on a substrate of thin-film coatings which possess high optical and operational parameters is revealed.

Keywords: a composite, metal chalcogenide (oxide), Germanium, thermal evaporation, a thin-film coating.