

УДК 546.661:546.221.1/546.23

В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозгова, Г. В. Нечипоренко

ВПЛИВ ДОБАВКИ ГЕРМАНІЮ У КОМПОЗИТІ $MnIn_2S_4$ –GE НА ВЛАСТИВОСТІ ОДЕРЖУВАНИХ ТОНКОПЛІВКОВИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено структуру й спектральні властивості халькошпінелі $MnIn_2S_4$ і вплив на них добавки германію у CVD-композиті. Встановлено, що добавка Ge поліпшує оптичні й експлуатаційні властивості отриманих термічним випаровуванням матеріалів у вакуумі тонкоплівкових покриттів.

***Ключові слова:** халькошпінель, германій, композит, структура, спектральні характеристики, тонкоплівкові покриття.*

Вступ. Мета досліджень

Розробка матеріалів, які володіли б тими чи іншими заданими функціональними властивостями, і в т.ч. для потреб напівпровідникової техніки, ІЧ-оптики та лазерної техніки, є одним із найважливіших напрямів, які визначають науково-технічний розвиток будь-якої країни, і нашої держави зокрема. Значну увагу в цьому плані привертають т.зв. плівкоутворювальні матеріали (це, передусім, матеріали для інтерференційної оптики). В ІЧ-діапазоні спектру найбільш вживаними є такі матеріали, як Ge, Si та халькогеніди металів (тобто сполуки з S, Se і Te) [1, 2]. Крім традиційно застосовуваних ZnS, ZnSe, ZnTe, Sb_2S_3 , останнім часом розроблено й нові класи цих матеріалів: наприклад, халькошпінелі складу MM'_2X_4 (M – Zn, Cd, Mn, Eu(II), Yb(II); M' – Ga, In; X – S, Se) [3, 4], а також композити складу халькогенід металу–германій. Такі матеріали дістали назву «*Chemical Vapor Deposition-композити*» (CVD-композити), пов'язану з тим фактом, що у процесі їх випаровування формується пара, яка складається, порівняно з вихідними компонентами, із легколетких сполук. Обґрунтованість їх застосування пов'язана з потужною здатністю формувати наноструктуровані покриття [5]. При цьому CVD-композити, одним із компонентів яких виступає халькошпінель [6, 7], викликають особливу зацікавленість, зумовлену здатністю вступати в обмінні реакції з германієм таких компонентів цієї шпінелі у композиті, як MX і M'_2X_3 , у процесі термічного випаровування – адже фактично йдеться про CVD-процес, що тут проходить за екстремальних умов термічного випаровування у вакуумі.

Матеріали і методи експериментів

Сульфшпінель $MnIn_2S_4$ одержували шляхом прямого синтезу з металів (Mn, In) та сірки у двохзонному реакторі [4]. При проведенні синтезу в одну з його зон вміщували суміш металів, а в іншу – сірку, причому під час синтезу

© Зінченко Віктор Федосійович – завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту (ВХФНМ ФХІ) ім. О. В. Богатського НАН України, доктор хімічних наук, професор; 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86; тел. роб. (048) 766-23-98, тел. моб. (098) 731-70-30; e-mail: vfzinchenko@ukr.net; Чигринов Валентин Ерленович – аспірант ФХІ ім. О. В. Богатського НАН України; тел. (048) 766-23-98; Мозгова Ольга Володимирівна – начальник лабораторії оптичних покриттів Казенного підприємства спеціального приладобудування (КП СПБ) «Арсенал»; 01010, м. Київ, вул. Московська, 8; тел. (044) 253-00-62; факс (044) 288-94-29; e-mail: info@arsenalcdb.com.ua; Нечипоренко Ганна Василівна – молодший науковий співробітник ВХФНМ ФХІ ім. О. В. Богатського НАН України, кандидат хімічних наук; тел. (048) 766-23-98

підтримували градієнт температур на рівні 100 °С. Синтез проводили в індивідуально підбраному режимі, а саме за поетапного підйому температури зі швидкістю 2–3 °С/хв. та з витриманням на кожному етапі протягом декількох годин. По завершенні синтезу за температури близько 1000 °С зразок піддавали гомогенізуючому відпалу. Як добавку використовували германій високої чистоти (марки «ГЕ» виробництва Запорізького титаномангнієвого комбінату). Компоненти шпінелі ідентифікували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на автоматизованій установці «ДРОН-3М» у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні.

Було встановлено, що германій кристалізується у гратці кубічної сингонії (алмазоподібного типу) з параметром $a = 5,6575 \text{ \AA}$, а марганцева шпінель MnIn_2S_4 має темно-коричневий (майже чорний) колір – причому продукт її синтезу містить переважно фазу кубічної сингонії з $a = 10,72(6) \text{ \AA}$ вищенаведеного ж хімічного складу, але з невеликою домішкою MnS .

CVD-композит одержували шляхом подрібнення його компонентів MnIn_2S_4 та Ge до стану дрібнодисперсних порошоків – із подальшими змішуванням у стехіометричному співвідношенні 1:1 і пресуванням та тривалим (протягом 4–5 год.) прожарюванням за температури, у нашому випадку, $\sim 700 \text{ °C}$, яку встановили таким чином, аби завдяки їй та наявності середовища інертного газу максимально затримати початок помітного випаровування композиту, надалі засвідченого появою темного нальоту на холодних частинах реактору. Термообробку проводили в середовищі додатково очищеного аргону у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі «RHTC 80-450» виробництва німецької фірми «Nabertherm» – з автоматичним регулюванням температури із точністю $\pm 1 \text{ °C}$. Зразок композиту мав характерне для порошку германію темно-сіре забарвлення.

Зразки сульфощпінелі та композиту, а також залишкові продукти термічного випаровування у вакуумі досліджували методами електронної спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ-спектроскопії пропускання. Спектри дифузного відбиття знімали на спектрофотометрі «Lambda 9» («Perkin-Elmer», США) в УФ- (200–400 нм), видимому й ближньому ІЧ- (800–2500 нм) діапазонах спектру відносно до зразка порівняння MgO та записували спектральні залежності функції Кубелки–Мунка:

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

де: R – відносне відбиття; k і s – коефіцієнти, відповідно, поглинання і розсіювання.

ІЧ-спектри пропускання у діапазоні хвильових чисел $\tilde{\nu} = 4000\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ записували за допомогою спектрофотометра «Frontier» («Perkin-Elmer», США). Для цього зразки подрібнювали й пресували разом із попередньо прогрітим за 180 °C , з метою видалення вологи, CsI («осч») у масовому співвідношенні 1:20.

Тонкоплівкові покриття з досліджуваних матеріалів отримували шляхом термічного випаровування – у вакуумі (*резистивний варіант*) на установці «ВУ-1А» з молібденових випарників-човників за сили струму при нагріванні від 85 до 100 А (наприкінці процесу) і залишкового тиску газів у камері 10^{-3} Па – на нагріті до 100 °C підкладки з оптичного скла К8. Швидкість нанесення плівкового шару становила 58–60 нм/хв., а оптична товщина покриття $d_{\text{опт}} = d \cdot n = \sim 1 \text{ мкм}$ (d – фізична товщина, n – показник заломлення).

Процес термічного випаровування матеріалу у вакуумі регулювали силою струму через випарник, а контролювали за товщиною шару на вимірювальній пластинці з кварцу. Проводили виміри як оптичних (показника заломлення та коефіцієнт розсіювання), так і експлуатаційних (механічної міцності та кліматичної стійкості) параметрів нанесених тонкоплівкових покриттів (методи їх визначення детально описано у нашій роботі [8]).

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження методом РФА показали, що фазовий склад марганцевої сульфошпінелі практично не змінюється після термічного випаровування композиту, а одержане з неї покриття містить текстуровану у напрямі [111] в кристалічному стані сульфошпінель кубічної сингонії з періодом решітки $a = 10,739(9) \text{ \AA}$ та характеризується значним вмістом аморфної складової (рис. 1):

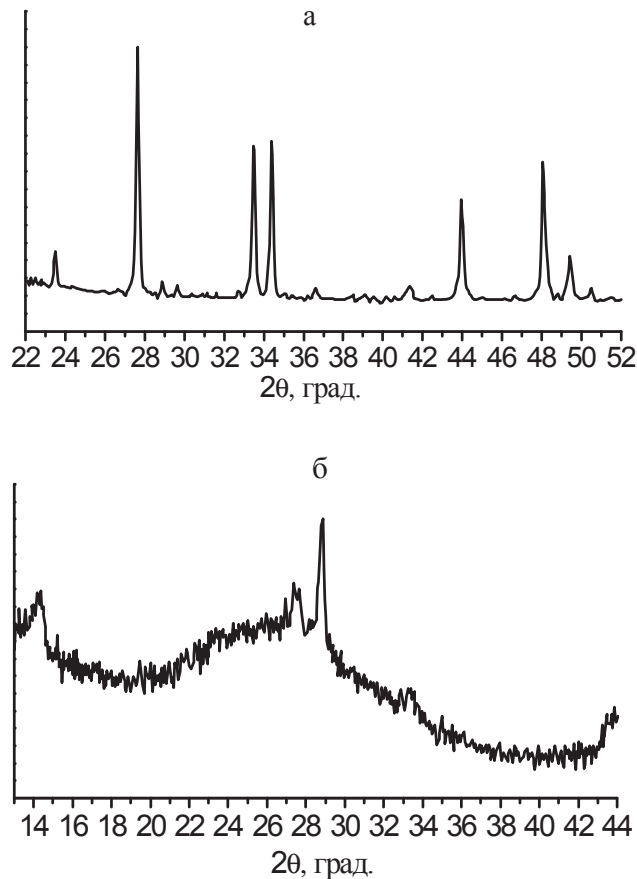
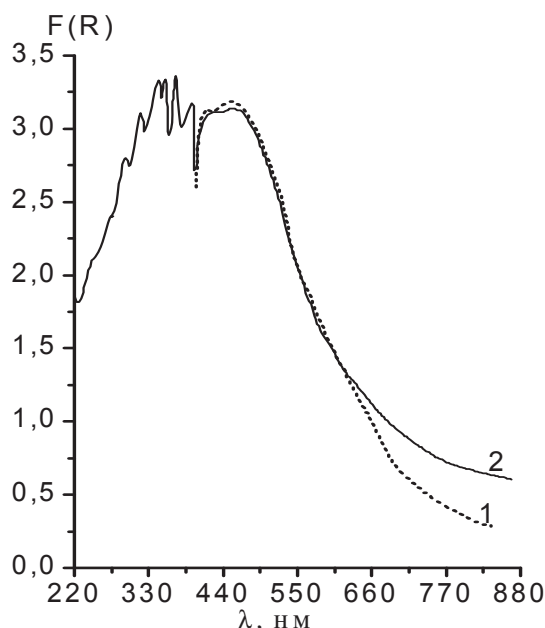


Рис. 1 – Фрагменти дифракційних спектрів сульфошпінелі MnIn_2S_4 (а) та одержаного з неї покриття (б)

Результати РФА підтверджуються даними спектроскопії дифузного відбиття (рис. 2), на спектрі якого наявна широка смуга поглинання, що охоплює увесь ІЧ- та видимий діапазони спектру. Смуги поглинання вихідного матеріалу (сульфошпінелі) та залишку після його випаровування практично співпадають, і тільки при довжинах хвиль понад 650 нм спектри дещо розходяться. Максимум смуг поглинання в обох випадках припадає на $\lambda = 450 \text{ нм}$ (це значення аналогічне до наявного при поглинанні іона Mn^{2+}) [9].



1 – вихідний матеріал; 2 – залишок після термічного випаровування у вакуумі
Рис. 2 – Спектри дифузного відбиття сульфоспінелі MnIn_2S_4

Спектр дифузного відбиття композиту (рис. 3) є доволі подібним до його аналога у чистій сполуки MnIn_2S_4 , але з тією різницею, що співвідношення між інтенсивністю піків в УФ- і видимому діапазонах спектру в композиті змінюється на користь другого з них. Крім того, «хвіст» поглинання у випадку композиту не спадає рівномірно у бік довгих хвиль, а тягнеться аж до рівня понад 1500 нм, після чого його інтенсивність різко знижується. Очевидно, зазначене явище є результатом накладання двох спектральних кривих компонентів із певним розведенням кожного з них. І справді, розташування перегіну в області 1600–1700 нм відповідає короткохвильовій межі області оптичної прозорості германію (ширина забороненої зони $\Delta E_g(\text{Ge}) \approx 0,78 \text{ eV}$) [10]. Розташування ж максимуму на спектральній кривій у видимому діапазоні композиту дещо зсувається у бік менших, порівняно з MnIn_2S_4 , довжин хвиль – що є відображенням певної взаємодії між компонентами.

Оскільки ІЧ-спектри MnIn_2S_4 та композиту (спектр цього останнього наведено на рис. 4) виміряно на різних приладах, їх порівняння є, швидше, якісним. Смуга поглинання компонента MnIn_2S_4 (тоді як компонент Ge не має власних смуг поглинання у середньому й дальньому ІЧ-діапазонах спектру) перебуває в області хвильових чисел 200–350 cm^{-1} . Перший із піків (за $\tilde{\nu} \approx 309 \text{ cm}^{-1}$), вочевидь, відповідає валентним коливанням зв'язків Mn–S, а решта, швидше за все, – зв'язкам In–S, частина з яких накладається на попередній. Слабкі вираження й розділення піків, можливо, зумовлені високим рівнем структури (кубічна сингонія) обох компонентів композиту.

Додаткові піки на спектральній кривій (не враховуючи «водної» смуги за $\tilde{\nu} \approx 3450 \text{ cm}^{-1}$), свідчать про деякі небажані процеси, що відбуваються у процесі термообробки композиту. Так, пік за $\tilde{\nu} \approx 1360 \text{ cm}^{-1}$ свідчить на користь валентних (асиметричних) коливань зв'язків S=O, а, отже, й часткового окиснення MnS з утворенням SO_4^{2-} чи $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ груп (вочевидь, за його ж паралельного гідролізу, про який свідчить наявність здвоєного піка, коли $\tilde{\nu} =$

2921 та 2852 cm^{-1}) – що, швидше за все, є результатом достатньо тривалого зберігання сульфоспінелі після її синтезу. І слід також відзначити наявність на ІЧ-спектрі притаманної наноструктурованих системам осциляції.

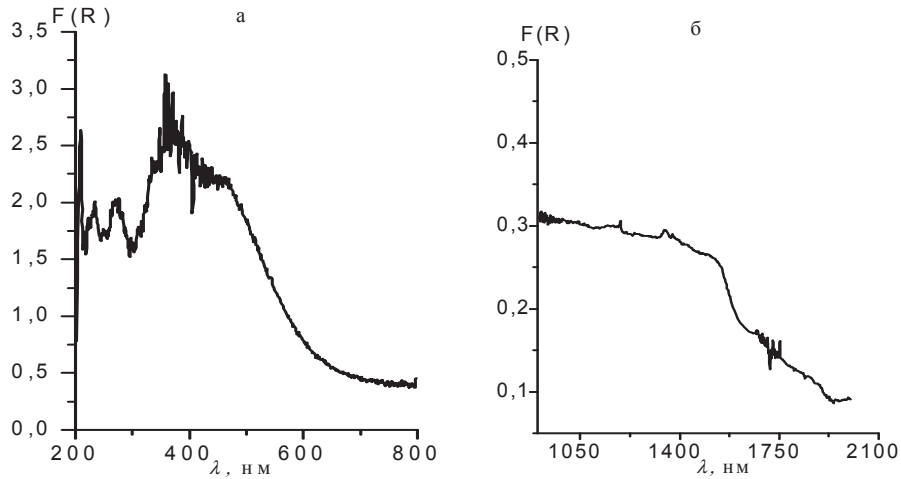


Рис. 3 – Спектр дифузного відбиття композиту $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ в УФ- і видимому (а) та ближньому ІЧ- (б) діапазонах спектру

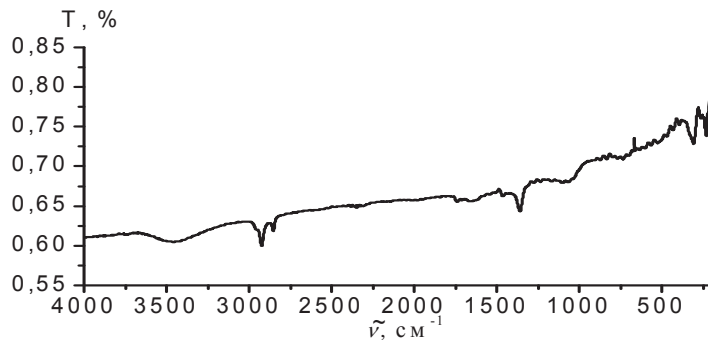


Рис. 4. ІЧ-спектр пропускання композиту $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ у середньому та дальньому діапазонах спектру

Результати термічного випаровування й вимірювання характеристик тонкоплівкових покриттів як з окремих компонентів, так і з композиту $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ представлено у Таблиці:

Таблиця

Оптичні та експлуатаційні параметри покриттів з окремих компонентів та з CVD-композиту

Склад матеріалу	Показник заломлення n	Коефіцієнт розсіювання (%)	Адгезія	Механічна міцність (обертів до стирання)	Група міцності
Ge	3,5÷4,5 (900–2500 нм)	0,03-0,3 (900–1500 нм)	+	<3000	1÷0
MnIn_2S_4	2,5÷3,0	0,04–0,05	+	4000	0
$\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$	3,11 (1000 нм)	–	+	6000	0

Наведені у Таблиці дані засвідчують, що деякі з параметрів тонкоплівкових покриттів (це, наприклад, показник заломлення) логічно вписуються у певну послідовність. Так, значення n для композиту є проміжним між притаманними для його компонентів – германію та сульфошпінелі. У свою чергу, менш прогнозованими є значення оптичних втрат через поглинання й розсіювання світла. А що ж стосується експлуатаційних параметрів (і особливо механічної міцності покриттів), то їхня зміна залежно від складу матеріалу далека від адитивності. І справді – значення міцності покриття з композиту суттєво вище за характерні для покриттів із його окремих компонентів.

Це явище цілком вкладається у запропонований нами CVD-механізм випаровування композиту та його конденсації на підкладці:



Оскільки ж ступінь пересичення під час конденсації пари тут вищий, аніж за аналогічного процесу, притаманного для MnIn_2S_4 (оскільки зв'язки Ge–S є значно міцнішими, ніж S–S) [11], то можна передбачити й вищий ступінь наноструктурування у покритті з CVD-композиту. І справді, як показують вищенаведені дані РФА, у цьому останньому випадку утворюване покриття є рентгеноаморфним – на противагу до змішаної аморфно-кристалічної структури покриття зі сульфошпінелі.

Висновки

Під час виконання роботи було встановлено, що запропонований нами композит MnIn_2S_4 –Ge є типовим представником CVD-композитів, який має здатність до випаровування за нижчої, порівняно з його компонентами, температури.

Крім того, утворюване при конденсації композиту MnIn_2S_4 –Ge на підкладці покриття є рентгеноаморфним і характеризується високою механічною міцністю, значення якої перевищує її аналоги для покриттів, одержаних з окремих компонентів цього композиту.

Отже, як бачимо, добавка германію поліпшує як оптичні, так і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих шляхом термічним випаровуванням матеріалів у вакуумі.

І також вищенаведені авторські результати є додатковим свідченням на користь перспективності застосування CVD-композитів у цілому, і зокрема в оптиці ІЧ-діапазону спектру.

Исследованы структура и спектральные свойства халькошпинели MnIn_2S_4 и влияние на них добавки германия в CVD-композице. Установлено, что добавка Ge улучшает оптические и эксплуатационные свойства тонкопленочных покрытий, полученных термическим испарением материалов в вакууме.

Ключевые слова: халькошпинель, германий, композит, структура, спектральные характеристики, тонкопленочные покрытия.

The structure and spectral properties of chalcoshpinel MnIn_2S_4 as well as an influence of germanium additive in CVD-composite on them are studied. It is established that additive of Ge improves optical and operational properties of the thin-film coatings received by thermal evaporation of materials in vacuum.

Keywords: chalcospinel, germanium, composite, structure, spectral characteristics, thin-film coatings.

1. *Окатов М. А.* Справочник технолога-оптика / М. А. Окатов, Э. А. Антонов, А. Байгожин и др.; под ред. М. А. Окатова; 2-е изд. – СПб: Политехника, 2004. – 679 с.
2. *Абильситов Г. А.* Технологические лазеры: справочник в 2 тт.; т. 2 / Г. А. Абильситов, В. Г. Гонтарь, Ю. А. Горохов и др.; под ред. Г. А. Абильситова. – М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.
3. *Зінченко В. Ф.* Оптичні властивості та іонно-електронна провідність халькошпінелей // Укр. хім. журнал. – 1998. – **64**, № 8. – С. 91–94.
4. *Zinchenko V.* Complex Chalcogenides as Prospective Materials for Optical Coatings // Functional Materials. – 2000. – **7**, № 2. – P. 353–355.
5. *Зінченко В. Ф.* Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS–Ge методом CVD / В. Ф. Зінченко, Г. І. Кочерба, І. Р. Магунов та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – **12**, № 2. – С. 433–437.
6. *Зінченко В. Ф.* Влияние взаимодействия в системах халькошпинель–германий на свойства наносимых тонкопленочных покрытий / В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов, И. Р. Магунов и др. // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2014, № 7. – С. 115–123.
7. *Зинченко В. Ф.* Влияние взаимодействия в системах иттербиевая халькошпинель–германий на свойства тонкопленочных покрытий / В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов, Л. В. Садковская и др. // Укр. хім. журнал. – 2015. – **81**, № 2. – С. 101–105.
8. *Зінченко В. Ф.* Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ / В. Ф. Зінченко, Н. П. Єфрюшина, Г. І. Кочерба та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – **2**, № 3. – С. 351–360.
9. *Свиридов Д. Т.* Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. – М.: Наука, 1978. – 266 с.
10. *Ормонт Б. Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: учебн. пособие для вузов; изд. 2. – М.: Высшая школа, 1973. – 635 с.
11. *Ефимов А. И.* Свойства неорганических соединений: справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. – Л.: Химия, 1983. – 267 с.