

УДК 546.661 : 546.221.1 / 546.23 / 546.28

В.Ф.Зинченко, В.Э.Чигринов, И.Р.Магунов, А.О.Стойнов

**ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ M_2Se_3-Ge ($M - In, Sb$)
НА СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Исследованы структура и спектральные характеристики композитов состава M_2Se_3-Ge ($M - In, Sb$) в различных диапазонах спектра и влияние на них термического испарения в вакууме. Установлены оптические свойства (показатель преломления, область прозрачности) и механическая прочность полученных из композитов тонкопленочных покрытий.

ВВЕДЕНИЕ. Создание материалов с различными функциональными свойствами для полупроводниковой техники, оптического приборостроения, лазерной техники и других передовых отраслей, определяющих научно-технический прогресс, является одним из важнейших научных направлений.

В последнее время внимание специалистов в области ИК-оптики привлекают композиционные материалы состава халькогенид (оксид) металла — германий, так называемые CVD (Chemical Vapor Deposition) композиты [1–4]. Они склонны к глубокому химическому взаимодействию в экстремальных условиях (высокие температуры, глубокий вакуум) с испарением образующихся при этом летучих продуктов и их последующим диспропорционированием при конденсации тонкопленочного покрытия на подложке в форме наноструктурированных композитов в покрытии. Одним из компонентов CVD-композита служит халькогенид металла, в частности *d*- ($ZnS, ZnSe$) либо *p*- ($In_2S_3, In_2Se_3, Sb_2S_3, Sb_2Se_3$) металла, который образует при CVD-процессе легколетучие вещества — металл (в первом случае) либо субсоединение (во втором случае) и халькогениды германия ($GeS_2, GeS, GeSe$ и т.д.). CVD-композит состава Sb_2S_3-Ge успешно применен ранее для очистки ZnS от оксидной примеси [5] и в качестве самостоятельного пленкообразующего материала для интерференционной оптики ИК-диапазона [6], хотя сущность самого механизма испарения и конденсации остается не до конца выясненной.

Среди халькогенидов индия в виде тонких пленок наиболее изученным является In_2S_3 , покрытия из которого получены разнообразными, преимущественно химическими методами [7–10].

Детальное исследование оптических свойств поликристаллических тонких пленок $\alpha-In_2Se_3$, нанесенных методом термического испарения в вакууме, проведено автором работы [11], которым установлены весьма высокие (3.8–4.0) значения показателя преломления покрытий. В то время как поликристаллический материал Sb_2S_3 весьма широко используется в интерференционных покрытиях [12], сведений о покрытиях из Sb_2Se_3 в литературе немного. В этом плане следует отметить работу авторов [13], в которой приведена оптическая ширина запрещенной зоны пленок 1.7 эВ. Можно предположить, что последние могут обладать еще более высокими значениями показателя преломления по сравнению с покрытиями, полученными не только из Sb_2S_3 , но и из In_2Se_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных материалов композитов использовали германий полупроводниковой чистоты марки ГЭ (производство Запорожского титаномагниевого комбината) и селениды индия (In_2Se_3) и сурьмы (Sb_2Se_3), синтезированные из элементарных веществ высокой чистоты (индия марки In-50, сурьмы марки СУ-0000, селена квалификации ос.ч.) в эвакуированных ампулах из кварцевого стекла путем нагрева в специально подобранном режиме.

Синтезированные образцы In_2Se_3 и Sb_2Se_3 — черного цвета, кристаллизуются в различных модификациях. Низкотемпературная модификация In_2Se_3 кристаллизуется в виде мягких графитоподобных пластинок с гексагональной решеткой (пространственная группа $R3m$), периоды решетки $a=4.01, c=19.20$ Å. Структура Sb_2Se_3 соответствует ромбической сингонии типа Sb_2S_3 (пространственная группа $Pbnm$), параметры ре-

шетки $a = 11.62$, $b = 11.77$, $c = 3.962$ Å [14].

Структуру соединений идентифицировали методом количественного РФА (рентгеновского фазового анализа) на автоматизированной установке ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). CVD-компози́ты получали измельчением компонентов (селенидов металлов и германия) до тонкодисперсных порошков, смешиванием в стехиометрическом соотношении (1:1), прессованием и длительным (4–5 ч) прокаливанием при определенной температуре — такой, чтобы еще не начиналось заметное улетучивание компонентов CVD-компози́та, о котором судили по появлению темного налета на холодных частях реактора. Термообработку образцов проводили в среде дополнительно очищенного аргона в высокотемпературной трубчатой (горизонтальной) печи РНТС 80-450 (фирма Nabertherm, Германия) с автоматическим регулированием температуры (точность ± 1 °С).

Образцы CVD-компози́тов и остатков после их термического испарения в вакууме исследовали методами электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии. Электронные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Perkin-Elmer „Lambda 9” (США) в УФ- (200–400 нм), видимом и ближнем (800–2500 нм) ИК-диапазонах спектра; образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO. Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

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

где R — относительное отражение; k , s — коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно. ИК-спектры образцов, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты, записывали в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}200$ см^{-1} на Фурье-спектрофотометре Frontier „Perkin-Elmer” (США). Для записи спектра образцы измельчали и прессовали с предварительно прогретым при 180 °С CsI (ос.ч.) в массовом соотношении 1:20. В дальнейшем ИК-спектральные зависимости представляли в диапазоне $1000\text{--}200$ см^{-1} , в котором проявляются полосы собственных решеточных колебаний халькогенидов и хлоридов металлов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На спектрах диффузного отражения в УФ-диапазоне для обоих компози́тов состава $\text{M}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ ($\text{M} = \text{In, Sb}$) (рис. 1) проявляются три характерные полосы.

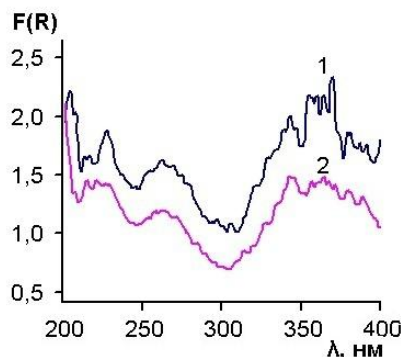
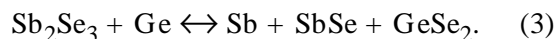
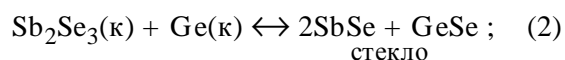


Рис. 1. Электронные спектры диффузного отражения в УФ-диапазоне исходных компози́тов систем: 1 — $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$; 2 — $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$.

Одну из них, с максимумами в области 350–380 нм, видимо, можно отнести к электронным переходам в валентной зоне элементного германия, а две другие, несколько меньшей интенсивности, возможно, связаны с переходами внутри валентных зон селенидов металлов. Следует отметить, что природа металла в селениде существенно влияет на форму и интенсивность полос поглощения: в целом они лучше разрешены и обладают заметно более высокой интенсивностью в случае компози́та $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ по сравнению с таковыми для $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$, хотя массовое содержание компонентов в обоих компози́тах достаточно близко. Возможно, „размытие” полос поглощения в спектрах ДО в последнем из упомянутых компози́тов отражает факт существенного химического взаимодействия между компонентами компози́та уже в твердом состоянии, что приводит к уменьшению их содержания, по схеме:



Как и в случае системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Ge}$, это приводит к формированию стеклокристаллического компози́та, что подтверждается автором работы [15]. Этому, видимо, способствует высокая ковалентность связей Sb—Se ($-\Delta H_{298}^0(\text{Sb}_2\text{Se}_3) = 128$ кДж/моль [16]). Гораздо большие значения прочности и ионности связей In—Se в In_2Se_3 ($-\Delta H_{298}^0(\text{In}_2\text{Se}_3) = 343$ кДж/моль [16], возможно, служат препятствием на пути ко взаимодействию между компонентами компози́та $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ и последующего стеклообразования. Действительно, как пока-

зывает термодинамическая оценка реакции полного вытеснения металла из его селенида по общей схеме:



значение $\Delta H_{298,p}^0$ в случае In_2Se_3 положительно (+91 кДж/моль), в то время как для Sb_2Se_3 — отрицательно (-124 кДж/моль).

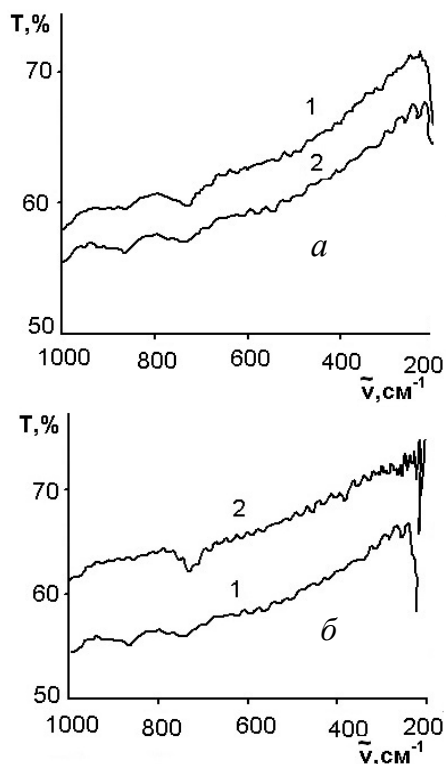
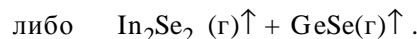
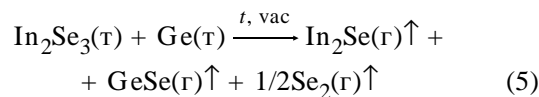


Рис. 2. ИК-спектры пропускания систем: In_2Se_3 —Ge (а), Sb_2Se_3 —Ge (б): 1 — композит, 2 — остаток после испарения.

ИК-спектры пропускания исходных композитов и остатков после их термического испарения в вакууме (рис. 2) демонстрируют значительное сходство. Так, полосы валентных колебаний связей In—Se и Sb—Se лежат в области 200—250 cm^{-1} , будучи весьма слабо выраженными. Что касается остатков после термического испарения композитов, их ИК-спектры существенно различаются для обоих композитов. Так, если в случае остатка от испарения композита In_2Se_3 —Ge

полоса валентных колебаний становится более выраженной по сравнению с таковой для исходного материала, а ее интенсивность несколько снижается (рис. 2,а), то для композита Sb_2Se_3 —Ge, наоборот, интенсивность пропускания остатка после испарения повышается относительно исходного композита, а полоса валентных колебаний становится совершенно "смазанной" (рис. 2,б). Очевидным объяснением может быть различный механизм и химизм взаимодействия между компонентами в различных композитах, их испарения в вакууме и конденсации на подложке. Для композита состава In_2Se_3 —Ge взаимодействие с последующим испарением становится возможным лишь в условиях высокотемпературного нагрева в вакууме:



Скорее всего, GeSe обладает большей летучестью по сравнению с In_2Se_3 , поэтому последний может накапливаться в остатке, а содержание Ge в нем, напротив, уменьшается. В системе Sb_2Se_3 —Ge, наоборот, субселенид состава SbSe, образующийся по реакции (2) еще в ходе твердофазной реакции, обладает, видимо, более высокой летучестью по сравнению с GeSe, и последний может накапливаться в остатке. Конечно, указанное выше объяснение носит характер предположения и требует дополнительного исследования. Однако оно получило определенное подтверждение из качественных данных о скорости конденсации (таблица), которая оказалась почти вдвое выше при испарении композита Sb_2Se_3 —Ge по сравнению с таковой для композита In_2Se_3 —Ge.

Режимы испарения композитов, оптические и эксплуатационные свойства покрытий на основе селенид металла—германий

Система	Режим испарения		l, нм	f·10 ²	n (λ=940 нм)	λ ₁ , нм	Адгезия	P _{мех} , об. (группа)
	I, А	τ, мин						
In_2Se_3 —Ge	65	10	513	1.21	3.45	830	+	>8000 (0)
Sb_2Se_3 —Ge	110	2	493	2.02	3.66	890	+	7000 (0)

Примечания. l — физическая толщина; f — условная летучесть; P_{мех} — механическая прочность.

Кроме того, при конденсации на подложке реакция (4) должна практически полностью протекать в обратном направлении для композита $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$, что для системы $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ отнюдь не очевидно. Вследствие этого оптические и эксплуатационные свойства тонкопленочных покрытий, полученных из обоих композитов, должны существенно различаться. Действительно, как видно из кривых пропускания покрытий (рис. 3),

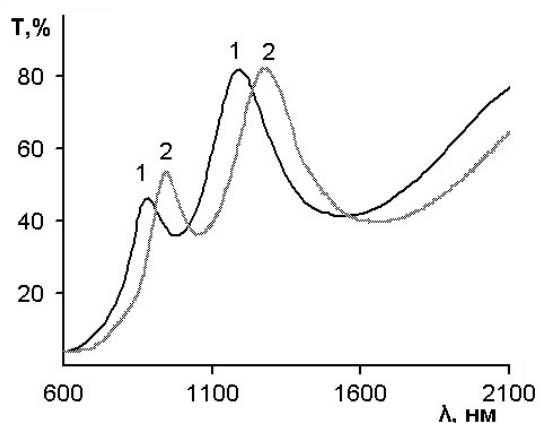


Рис. 3. Электронные спектры пропускания тонкопленочных покрытий на подложках из кварца, полученных из композитов: 1 – $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$; 2 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$.

область прозрачности конденсата, полученного из композита $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$, существенно (на ~60 нм) смещена в длинноволновый диапазон по сравнению с покрытием состава $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ (таблица).

В соответствии с известным правилом Мосса [17] следует ожидать, что показатель преломления (n) покрытия состава $\text{In}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ должен быть заметно ниже, что и наблюдается на самом деле (таблица). В целом значения n для покрытий, полученных из обоих композитов, существенно превышают 3, что должно представлять интерес для ИК-оптики. В то же время величина n значительно меньше таковой для покрытий из $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, хотя покрытия из композитов, несомненно, содержат в своем составе германий, обладающий весьма высокими значениями показателя преломления ($n \geq 4.0$). Причина наблюдаемого явления, возможно, заключается в образовании некоторых соединений между компонентами в покрытии, и, главное, в наноструктурировании его самого. Последнее должно проявляться в резком повышении механической прочности по-

крытий по сравнению с традиционными халькогенидными покрытиями, что, действительно, имеет место (таблица).

ВЫВОДЫ. Композиты типа $\text{M}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ ($\text{M} = \text{In, Sb}$) являются перспективными материалами для интерференционной оптики ИК-диапазона спектра. При катионной замене In на Sb в селениде металла изменяется химизм взаимодействия между составляющими композита, а также термического испарения и конденсации в вакууме. Тонкопленочные покрытия на основе композитов обладают высокими значениями показателя преломления (3.4—3.7) и механической прочности (группа 0). Установлено качественное соответствие между значениями показателя преломления и коротковолновой границы области прозрачности пленок при изменении состава селенида металла в композите.

РЕЗЮМЕ. Досліджено структуру і спектральні характеристики композитів складу $\text{M}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ ($\text{M} = \text{In, Sb}$) у різних діапазонах спектру та вплив на них термічного випаровування у вакуумі. Встановлено оптичні властивості (показник заломлення, область прозорості) і механічну міцність одержаних з композитів тонкоплівкових покриттів.

SUMMARY. Structure and spectral characteristics in various intervals of a spectrum of the composites of $\text{M}_2\text{Se}_3\text{—Ge}$ ($\text{M} = \text{In, Sb}$) composition and effect of the thermal evaporation in vacuum are studied. Optical (a refractive index, transparency domain) properties and mechanical durability of the thin-film coatings obtained from the composites are established.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2011. -**12**, № 2. -С. 433—437.
2. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Там же. -2012. -**13**, № 3. -С.785—789.
3. Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Чигринов В.Е. // Там же. -2012. -**13**, № 4. -С. 1006—1010.
4. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Укр. хім. журн. -2013. -**79**, №10. -С. 91—95.
5. Пат. України на корисну модель № 78486 (51), МПК $\text{C01G } 9/08$ (2006.01). -Опубл. 25.03.2013; Бюл. № 6.
6. Пат. України на корисну модель № 81076 (51), МПК $\text{G02B } 5/28$ (2006.01). -Опубл. 25.06.2013; Бюл. №12.
7. Sandoval-Paz M.G., Sotelo-Lerma M., Valenzuela-Jauregui J.J. et al. // Thin Solid Films. -2005. -**472**. -P. 5—10.
8. Asenjo B., Chaparro A.M., Gutierrez M.T. et al. // Ibid. -2005. -**480—481**. -P. 151—156.

9. *El-Nahass M.M., Khalifa B.A., Soliman H.S., Seyam M.A.M.* // *Ibid.* -2006. -**515**. -P. 1796—1801.
10. *Cherian A.S., Mathew M., Kartha C.S., Vijayakumar K.P.* // *Ibid.* -2010. -**518**. -P. 1779—1783.
11. *Qasrawi A.F.* // *Ibid.* -2006. -**514**. -P. 267—271.
12. *Справочник технолога-оптика* / Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А.Окатова. -Л.: -Машиностроение, Ленинград. отд., 1983.
13. *Webber G.H., Butchey R.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2013. -**135**. -P. 15722—15725.
14. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И.* *Химическая термодинамика в цветной металлургии.* -М.: Металлургия, 1974. -Т. VI.
15. *Блецкан Д.И.* *Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе.* -Ужгород: Вид-во Закарпаття, 2004. -Ч. 1.
16. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л, Молочко В.А.* *Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ.* -М.: Химия, 1987.
17. *Moss T.S.* // *Phys. Stat. Solidi (b).* -1985. -**131**. -P. 415—427.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 27.05.2014