

УДК 539.213.1:546.47/546.221.1:546.289

В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, О. В. Мозгова, В. П. Антонович

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИПАРОВУВАННЯ Й КОНДЕНСАЦІЇ ПОКРИТТІВ З CVD-КОМПОЗИТІВ СИСТЕМ ХАЛЬКОШПІНЕЛЬ-ГЕРМАНІЙ

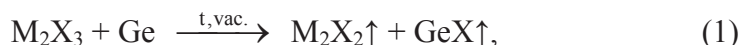
Зінченко Віктор Федосійович – завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів, Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86, e-mail: vfzinchenko@ukr.net; **Чигринов Валентин Ерленович** – аспірант цього ж Інституту, **Мозгова Ольга Володимирівна** – начальник лабораторії оптичних покриттів, Казенне підприємство спеціального приладобудування "Арсенал", м. Київ (КП СПБ"Арсенал"); **Антонович Валерій Павлович** – завідувач відділу аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук, Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України.

Досліджено характер термічного випаровування у вакуумі й конденсації на підкладці зразків систем халькошпінель MM'_2X_4 ($M - Zn, Mn, Eu(II), Yb(II)$) – Ge. Виявлено кореляцію між швидкістю конденсації та легкістю продуктів взаємодії компонентів системи. Для більшості композитів механічна міцність одержаних покриттів переважає таку для покриттів з індивідуальних сполук. Наявність германію у покритті сприяє суттєвому зростанню його показника заломлення. Найбільші значення параметра механічної міцності мають покриття, одержані з композитів з найнижчою легкістю ($EuIn_2S_4-Ge, EuIn_2Se_4-Ge$).

Ключові слова: системи – халькошпінель – германій, швидкість випаровування і конденсації, легкість, тонкоплівкові покриття, оптичні й експлуатаційні параметри

ВСТУП

Халькогеніди металів широко застосовують як матеріали інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [1-3]. Раніше показано перспективність застосування складних халькогенідів типу халькошпінелей складу MM'_2X_4 , де $M - Zn, Mn, Yb(II), Eu(II), M' - In, Ga, Yb(III), X - S, Se$ [4-6]. Нещодавно розроблено принципово новий тип плівкоутворюючих матеріалів на основі систем халькогенід металу – германій (т.зв. CVD («Chemical Vapor Deposition») – композити). Вони у своїй більшості утворюють тонкоплівкові покриття шляхом термічного (резистивний або інколи електронно-променевиї варіант) випаровування у вакуумі, що мають високі оптичні й, особливо, експлуатаційні властивості [7-9]. Висловлено припущення щодо механізму випаровування композитів за реакцією:



де $M - In, Ga, X - S, Se$.

Умовна температура, за якої відбувається випаровування, як показують розрахунки й оціночні експериментальні дані, має бути суттєво нижчою за такі для окремих компонентів CVD – композиту [10].

В ідеальному варіанті при конденсації має відбуватися зворотний процес, проте, з утворенням покриття рентгеноаморфного типу, що, вочевидь, і зумовлює високий рівень параметрів покриття, проте, кінетичні закономірності випаровування й конденсації досі не досліджено.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Зразки CVD – композитів халькошпінель – германій одержано шляхом спікання вихідних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні й ретельно розтертих, змішаних між собою й запресованих у таблетки. Синтез халькошпінелей описано у роботах [4, 5]. Германію застосовували у вигляді монокристалічного препарату високої чистоти марки ГЭ 35.5/В/1 (виробництво Запорізького заводу напівпровідників 1985 р. ГОСТ 16152-80). Таблетки вміщували у горизонтальну трубчасту піч РНТС 804-450 (виробництва фірми Nabetherm, Німеччина) й, далі, у реактор з кварцового скла, який заповнювали попередньо очищеним аргоном. Піч поступово нагрівали до температури, при якій починалися виділення пари й її конденсація на холодних частинах реактора у вигляді темно-бурого або чорного нальоту, витримували при даній температурі протягом 3–4 годин.

Усього було приготовлено 7 зразків систем халькошпінель – германій, з них 5 – сульфідні й 2 – селенідні, а також додатково – систему $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ge}$. Одержати систему $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Ge}$ не вдалося через проблему синтезу стехіометричного In_2S_3 . Готові таблетки мали характерне забарвлення залежно від природи халькошпінелі, а саме: $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ й $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ – сіро-жовте, $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ та $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-Ge}$ – буровато-сіре, решта – темно-сіре забарвлення.

Готову таблетку композиту вміщували у молібденові випарники й проводили процес нанесення покриттів на підкладку з кварцового скла за допомогою стандартної вакуумної установки ВУ-1А при залишковому вакуумі $(2\text{--}3)\cdot 10^{-3}$ Па.

Силу струму встановлювали по можливості такою, аби процес випаровування і конденсації відбувався з рівномірною й помітною швидкістю, а його тривалість мала бути достатньою для одержання покриття необхідної товщини (фізичної) – приблизно 300–400 нм. Цього не вдалося витримати у випадку сульфоспінелей ітербію; крім того, для досягнення потрібної товщини покриттів з халькошпінелей європію процес випаровування довелося зробити тривалішим – до декількох десятків хвилин (табл. 1). Одержані покриття мали різноманітне забарвлення – від жовто-бурого до майже чорного.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При розгляді даних у табл. 1 кидається в око доволі значний розкид у швидкостях нанесення покриттів при доволі близьких значеннях сили струму (80-110А). Слід зазначити, що між швидкістю випаровування й конденсації (тобто нанесення покриття) має бути певна кореляція.

Таблиця

Режими термічного випаровування у вакуумі систем халькошпінель – Германій і умовна леткість матеріалів

Система	Режим випаровування		Фізична товщина (d), нм	Швидкість нанесення покриття, нм/хв.	Умовна леткість ($f\cdot 10^4$)
	I, А	τ , хв.			
$\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$	85	6	318	58	80.2
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$	80	6	425	70.8	110.7
$\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$	90	47	338	7.2	8.9
$\text{YbYb}_2\text{S}_4\text{-Ge}$	105	9	30	3.3	2.8
$\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$	110	6	121	20.2	18.3
$\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-Ge}$	80	30	347	11.6	18.1
$\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{-Ge}$	90	4	361	90.3	111.4
$\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Ge}$	65	10	513	51/3	121.4

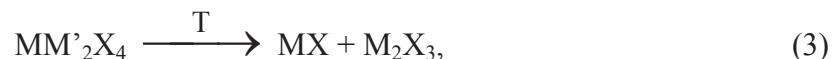
При термічному (резистивний варіант) випаровуванні у вакуумі його швидкість визначається зовнішніми (сила струму, форма й матеріали випарника, вакуум у камері тощо) і внутрішніми (природа випаровуваної речовини, а саме, її термічні параметри, а також маса таблетки) показниками. Можна вважати, що матеріал (Мо) і форма випарника є близькими між собою, те ж стосується й таблетки матеріалу композиту. Отже, перш за усе, слід унормувати силу струму (I). Оскільки його потужність становить $W=I^2R$, де $R \approx \text{const}$, то унормувати слід шляхом поділу швидкості випаровування на I^2 . Зрозуміло, що швидкість конденсації є пропорційною швидкості випаровування, яка описується рівнянням [11]:

$$v_e(\text{г/см}^2 \cdot \text{с}) = c(p_s - p) / p_0, \quad (2)$$

де c – константа, що залежить від природи матеріалу, p_s , p , p_0 – тиск насиченої пари над її поверхнею, тиск пари над поверхнею підкладки, тиск залишкових газів у камері, відповідно.

Зазвичай, $p_s \gg p_0$, а при суттєво відмінних значеннях температури речовини у випарнику й підкладки спостерігається співвідношення: $p_s \gg p$. Таким чином, нормоване значення швидкості конденсації й утворення покриття $v_c \approx c \cdot p_s$, тобто є пропорційним тискові насиченої пари випаровуваної речовини при даній температурі.

З табл.1 випливає, що серед усіх систем CVD – композитів найвищі значення леткості (f) мають $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ та $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{-Ge}$, а також $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Ge}$, а рекордно низькі значення характерні для $\text{YbYb}_2\text{S}_4\text{-Ge}$. Отже, в цілому, леткість сульфідних шпінелей є суттєво нижчою, ніж селенідних (зіставте $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ з $\text{EuIn}_2\text{Se}_4\text{-Ge}$ та $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ з $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{-Ge}$). Леткість $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Ge}$ є найвищою серед усіх систем. Таким чином, механізм випаровування фактично полягає у поєднанні CVD – процесу з процесом розкладання халькошпінелі:



або



Крім того, частково (особливо у випадку систем $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ та $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$) можливий процес:



Значення леткості GeS та GeSe є майже однаковими; те ж у дещо меншій мірі стосується GeS_2 та GeSe_2 [12]. Отже, леткість CVD – композитів типу халькошпінель – германій визначається співвідношенням леткостей InS (In_2S) та InSe (In_2Se). Оскільки селенідні сполуки індію є набагато леткіші, ніж сульфідні, то й леткість відповідних CVD – композитів сульфошпінелей є суттєво нижчою. У випадку системи $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ додатковим фактором, що сприяє леткості CVD – композиту є здатність до CVD – процесу системи ZnS-Ge (рівняння 6). Окремо у цьому ряді стоїть система $\text{YbYb}_2\text{S}_4\text{-Ge}$: і YbS , і Yb_2S_3 є малолеткими, і тому залишається невідомим CVD – механізм її випаровування.

Другим важливим фактором є стабільність халькошпінелі щодо розкладання на бінарні сполуки (рівняння 3). Відомо, що аніонна заміна S на Se

у складній сполуці слабо позначається на її термічній міцності. У той же час зростання йонного радіусу катіону M^{2+} у ряді $Zn^{2+} - Mn^{2+} - Yb^{2+} - Eu^{2+}$ [13] позитивно впливає на міцність сульфоспінелі.

При порівнянні параметрів покриттів, одержаних з халькошпінелей та CVD – композитів за їх участю (табл. 2), одразу ж впадає в око дві основні особливості: 1. Помітне зростання показника заломлення у випадку останніх (виняток $YbYb_2S_4$). 2. Помітне зростання механічної міцності у тому ж ряді (знову таки, за винятком $YbYb_2S_4$).

Якщо першу особливість легко пояснити відсутністю та наявністю у покритті германію, що має високі значення n (біля 4.0), то друга з них не є настільки очевидною. Можливо, у процесі конденсації пари CVD – композиту на підкладці утворюється наноккомпозит, у якому германій перебуває у якійсь особливій формі, подібній до графену, що й служить джерелом високої міцності.

Таблиця 2

Порівняння оптичних і експлуатаційних параметрів покриттів з халькошпінелями та відповідних CVD-композитів

ПУМ	Оптичні параметри		Експлуатаційні параметри	
	n_d	$\sigma, \%$	Механічна міцність, об./група	Кліматична стійкість
$ZnIn_2S_4$	2.53	0.04÷0.05	1000/4	+
$ZnIn_2S_4-Ge$	2.99÷3.06	–	2000/2	+
$MnIn_2S_4$	2.51÷3.0	–	4000/0	+
$MnIn_2S_4-Ge$	3.11	–	6000/0	+
$EuIn_2S_4$	2.55	–	–	+
$EuIn_2S_4-Ge$	3.4	–	>20000/0	+
$EuIn_2Se_4$	2.64	–	–	+
$EuIn_2Se_4-Ge$	3.6÷3.7	–	9000/0	+
$YbYb_2S_4$	2.35	0.03÷0.04	5000/0	+
$YbYb_2S_4-Ge$	2.36	–	3500/0	+
$YbIn_2S_4$	2.6÷2.9	0.03÷0.04	3000/0	+
$YbIn_2S_4-Ge$	2.94	–	4000/0	+
$YbIn_2Se_4-Ge$	3.18	–	4000/0	+
In_2Se_3-Ge	3.45	–	>8000/0	+

На користь останнього свідчить і певна кореляція між швидкістю випаровування (конденсації) та механічною міцністю одержуваних покриттів (табл. 1, 2). Дійсно, покриття, одержані з CVD – композитів за участю сульфоспінелей (виняток становить $YbYb_2S_4-Ge$) з підвищеною леткістю (наприклад $ZnIn_2S_4-Ge$) і, як наслідок, з високою швидкістю конденсації, мають невисоку міцність; натомість покриття з композиту $EuIn_2S_4-Ge$ з невеликою леткістю й швидкістю конденсації характеризується надзвичайно високими значеннями міцності. Очевидно, поєднання достатньо високої температури випаровування з незначною швидкістю процесу сприяє утворенню описаних вище наноструктур. При заміні сульфуру на селен у халькошпінелі CVD – композиту ($EuIn_2S_4$ на $EuIn_2Se_4$) через суттєво зростання швидкості конденсації у сукупності із заміною зв'язків In–S на слабші In–Se спостерігається значне зниження механічної міцності покриття. Цього, як не дивно, не спостерігається у ряді ($YbIn_2S_4-Ge$) – ($YbIn_2Se_4-Ge$). Можливо, це пов'язано з особливостями реалізації валентних станів Eu(II) та Yb(II) у сульфідних та селенідних сполуках елементів. Так, якщо стан Eu(II) є вельми

стабільним як у сульфідах, так й у селенідах, то у ітербію валентний стан Yb(II) є суттєво стабільнішим саме у селенідних сполуках. Яким чином це має впливати на механізм CVD – процесу, залишається незрозумілим.

Исследован характер термического испарения в вакууме и конденсации на подложке образцов систем халькошпинель MM'_2X_4 ($M - Zn, Mn, Eu(II), Yb(II)$) – Ge. Обнаружена корреляция между скоростью конденсации и летучестью продуктов взаимодействия компонентов системы. Для большинства композитов механическая прочность полученных покрытий превышает таковую для покрытий из индивидуальных соединений. Наличие германия в покрытии содействует существенному росту его показателя преломления. Наиболее высокими значениями механической прочности обладают покрытия, полученные из композитов с наиболее низкой летучестью ($EuIn_2S_4$ -Ge, $EuIn_2Se_4$ -Ge).

Ключевые слова: системы халькошпинель – германий, скорость испарения и конденсации, летучесть, тонкопленочные покрытия, оптические и эксплуатационные параметры

Character of thermal evaporation in vacuum and condensation on a substrate of samples of systems chalcospinel MM'_2X_4 ($M - Zn, Mn, Eu(II), Yb(II)$) – Ge is investigated. Correlation between the rate of condensation and volatility of products of interaction of components of systems is revealed. For the majority of composites mechanical durability of the received coatings exceeds that for coatings from individual compounds. Presence of germanium in a coating promotes an essential growth of its refractive index. The highest values of mechanical durability possess the coatings received from composites with lowest volatility ($EuIn_2S_4$ -Ge, $EuIn_2Se_4$ -Ge).

Keywords: systems chalcospinel – germanium, rate of evaporation and condensation, volatility, thin-film coatings, optical and operational parameters

ВИСНОВКИ

Спостерігається взаємозв'язок між швидкістю випаровування композитів систем халькошпінель – Германій та конденсації покриття та міцністю зв'язків у складних халькогенідах. Наявність германію у покритті призводить до зростання його показника заломлення. Найвищою механічною міцністю володіють покриття, одержані з найменш летких композитів систем $EuIn_2S_4$ ($EuIn_2Se_4$) – Ge.

1. *Окатов М.А.* Справочник технолога-оптика. Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп./ М.А. Окатов, Э. А. Антонов, А. Байгожин – СПб.: Политехника, 2004.– 679 с.
2. *Абильситов Г.А.* Технологические лазеры: Под общ. ред. Абильситова Г.А. Справочник в двух томах. Т. 2 / Г.А. Абильситов, В.Г. Гонтарь, Ю.А. Горохов и др. – М.: Машиностроение, 1991.– 436 с.
3. *Зинченко В.Ф.* Научные основы прогнозирования и создания пленкообразующих материалов для интерференционной оптики // Оптический журнал. – 2006. – Т.73, №12. – С.72–77.
4. *Zinchenko V.* Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings // Functional Materials. – 2000. – Т.7, № 2. – Р. 353-355.
5. *Зінченко В.Ф.* Оптичні та електромиграційні властивості халькошпінелей європію (ітербію) (II) // Укр. хім. журнал. – 1998. – Т.64, № 4. – С. 89-93.
6. *Зінченко В.Ф.* Фториди й халькогеніди металів як матеріали для інтерференційної оптики (огляд)/ В.Ф. Зінченко, В.П. Соболев // Укр. хім. журнал. – 2016. – Т.82, №9. – С. 3-21.
7. *Зінченко В.Ф.* Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі Sb_2S_3 -Ge. / В. Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозгова, І.Р. Магунов, І.В. Стоянова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014.–Т.15, № 2. – С. 366-371.
8. *Зинченко В.Ф.* Влияние взаимодействия в системах халькошпинель – германий на свойства наносимых тонкопленочных покрытий/ В. Ф. Зинченко, В. Э. Чигринов., И. Р. Магунов, И.В. Стоянова, А.О. Стоянов // «Вісник» УМТ. – 2014, №1(7). – С.115-123.
9. *Зінченко В.Ф.* Вплив добавки германію у композиті $MnIn_2S_4$ -Ge на властивості одержуваних тонкоплівкових покриттів/ В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозгова, Г.В. Нечипоренко // «Вісник» УМТ. – 2016. – №1(9). – С. 56-62.

10. *Зінченко В.Ф.* CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ – діапазону спектра (огляд)/ В. Ф. Зінченко, В. Е. Чигринов, Є. В. Тімухін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т.16, №2. – С. 307-315.
11. *Бубис И.Я.* Справочник технолога-оптика. Под общ. ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А. / И. Я. Бубис, В. А. Вейденбах, И. И. Духопел и др. -Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.
12. *Ефимов А.И.* Свойства неорганических соединений. / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев Справочник. Л.: Химия, 1983. – 392 с.
13. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под ред. Б.Д.Степина, Р.А. Лидина. М.: Химия, 1987. – 696 с.