

В.Ф.Зінченко, В.Е.Чигринов, О.В.Мозкова, І.Р.Магунов, Л.В.Садковська

ВПЛИВ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМАХ GeO—GeO₂ ТА Ge—GeO₂(SnO₂) НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЗИТИВ

Досліджено вплив взаємодії в системах GeO—GeO₂, Ge—GeO₂ і Ge—SnO₂ в результаті термообробки при 700 °С на характер ІЧ спектрів пропускання зразків у діапазоні 1000—200 см⁻¹. Встановлено батохромний зсув, розширення і зміну інтенсивності смуг поглинання та появу характерної модуляції спектральних кривих, а також підвищення загального рівня пропускання як наслідок і можливу ознаку наноструктурування систем. Показано вплив взаємодії в досліджуваних системах на оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі зразків систем.

ВСТУП. Матеріали для інтерференційних покриттів або плівкоутворюючі матеріали на основі оксидів металів широко використовуються в оптиці видимого, ближнього й середнього ІЧ-діапазонів спектру [1, 2]. Особливе місце серед них посідає монооксид силіцію (SiO), показник заломлення покриттів з якого суттєво залежить від парціального тиску кисню та швидкості випаровування й конденсації на підкладці. Це пов'язане з тим, що SiO є термодинамічно стабільним лише у газуватому стані, натомість у конденсованому стані він схильний до реакцій диспропорціонування. Область прозорості в ІЧ-діапазоні покриття з цього матеріалу обмежена значенням ~8 мкм, що не завжди задовольняє вимогам, що висуваються, особливо при конструюванні ІЧ-оптики технологічних CO₂-лазерів з робочою довжиною хвилі 10.6 мкм. Саме тому пошук аналогічних, але більш „довгохвильових” сполук та композитів на їхній основі є важливою проблемою неорганічної хімії й оптичного матеріалознавства.

Останнім часом зростаючу увагу дослідників привертають такі перспективні для ІЧ-оптики матеріали, як германій та його сполуки [3—5]. Серед них слід відзначити монооксид германію (GeO), який за властивостями є подібним до SiO. Проте, зважаючи на більшу атомну масу Ge порівняно з Si (72.6 та 28.1 відповідно), а також дещо довші і водночас слабші зв'язки Ge—O порівняно із Si—O [6], можна очікувати на зростання довгохвильової межі області прозорості (а також показника заломлення) покриття з нього.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості базового матеріалу — рентгеноаморфного GeO — використовували препарат кваліфікації х.ч. виробництва ВО „Хімреактив”. Як складові систем Ge—MO_x (M – Ge, Sn) слугували германій напівпровідникової чистоти марки ГЭ (Титаномагнієвий комбінат, Запоріжжя), GeO₂ кваліфікації ос.ч., ТУ01413-95-78 і SnO₂ кваліфікації ос.ч. виробництва Дослідного заводу при ФХІ ім. О.В.Богатського НАН України (Одеса). Зразки GeO та систем GeO—GeO₂, Ge—GeO₂ та Ge—SnO₂ отримували змішуванням дрібнодисперсних компонентів, пресуванням шихти у таблетки й наступною термообробкою при ~700 °С у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі RHTC 804-450 (фірми Nabertherm, Німеччина) у середовищі інертного газу (Ar). Додаткове очищення останнього від слідів кисню і води проводили за допомогою системи очищення (фірма Valco Instruments Co Ins., США).

Вихідну шихту та прожарені таблетки досліджували (зважаючи на рентгеноаморфний характер GeO) з допомогою ІЧ-спектроскопії, а останні випробували методом термічного випаровування у вакуумі та подальшим вивченням оптичних і експлуатаційних властивостей одержуваних покриттів. ІЧ-спектри пропускання записували для зразків шихти та розтертих у порошок таблеток, запресованих у матрицю попередньо зневодненого нагріванням при 180 °С CsI кваліфікації ос.ч. (виробництво Інституту монокристалів НАН України, Харків) у масовому співвідношенні зразок : матриця = 1:20. Запис спектрів виконували на спектрофотометрі з Фур'є-

перетворенням Frontier (фірма Perkin–Elmer, США) у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000—200 cm^{-1} . Загальний вигляд спектрів у частині, що охоплює характеристичні смуги поглинання зразків досліджуваних систем (1000—200 cm^{-1}), представлено на рис. 1, 2.

Тонкоплівкові покриття зі зразків систем, що вивчалися, наносили на нагріті до 150—200 °С підкладки з різних матеріалів (кварцу, оптичного скла К8, германію) та різної форми (плоскопаралельні або клиноподібні пластини). Для цього таблетки з прожарених матеріалів випаровували у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ Па резистивним шляхом (дія електричного струму силою до 120 А) з молібденових випарників зі швидкістю нанесення покриття 25—30 нм/хв. У випадку зразків систем Ge—GeO₂ та Ge—SnO₂ досягти стаціонарного режиму випаровування не вдалося, очевидно, через недостатній тиск пари (як правило, робочим тиском пари вважають ~ 1 Па). Для встановлення показника заломлення покриття наносили на клиноподібну (кут клину $\sim 12^\circ$) пластину з германію з показником заломлення $n \sim 4.0$. Визначення n покриття проводили за коефіцієнтом відбиття (R) від клиновидної пластини, вимірюючи екстремальні значення R на інтерференційній картині. Формула для розрахунку n покриття (шару, $n_{\text{ш}}$) має вигляд:

$$n_{\text{ш}} = \sqrt{n_e \cdot n_{\text{п}} \frac{1 + \sqrt{R_{\text{min}}}}{1 - \sqrt{R_{\text{min}}}}}, \quad (1)$$

де $n_{\text{ш}}$, n_e , $n_{\text{п}}$ — показники заломлення покриття (шару), середовища (повітря, $n \approx 1.0$) підкладки відповідно; R_{min} — відбиття у точці мінімуму. Оптична (d_{opt}) та фізична (d) товщини пов'язані через n , тобто $d_{\text{opt}} = nd$.

Додатково вимірювали такі властивості покриття, як його адгезію до підкладки й механічну міцність (тривкість). Адгезію визначали якісно, оцінюючи візуально стан покриття після його нанесення та після протирання його серветкою, змоченою спиртом. Механічну міцність визначали на пристрої СМ-55 методом стирання покриття гумовим стрижнем, обгорнутим батиствою тканиною, за кількістю обертів до руйнування покриття (появи кільцеподібної подряпини), причому швидкість обертання зазвичай становить 500 об/хв. За міцністю покриття класи-

фікують у залежності від кількості обертів по групах: 1000 об – група 4; 1500 об – 3; 2000 об – 2; 2500 об – 1; 3000 об та більше – група 0.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як зазначалося вище, ІЧ-спектри пропускання зразків систем GeO—GeO₂ та Ge—Ge(Sn)O₂ представлені на рис. 1, 2. Спектральні криві GeO проявляють слабку залежність від хвильового числа і практично в усьому діапазоні, особливо в інтервалі $\tilde{\nu} = 2000\text{--}200$ cm^{-1} , — періодичну модуляцію („зубчастість“) з періодом $\Delta\tilde{\nu} = 20\text{--}24$ і $19\text{--}21$ cm^{-1} відповідно, для вихідної шихти та продукту термообробки. Смуги граткових коливань зв'язків Ge—O, що лежать в області $\tilde{\nu} = 1000\text{--}300$ cm^{-1} (рис. 1,а), виявляють значну розмитість. Аналогі-

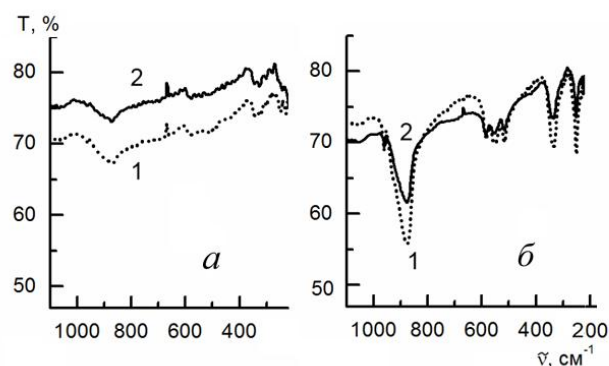


Рис. 1. ІЧ-спектри пропускання зразків GeO (а) та GeO—GeO₂ (б): 1 – вихідний препарат (шихта); 2 – зразок, прожарений при 700 °С протягом 1 год.

чна картина спостерігалася нами для нанозмірного CeO₂ [7], на відміну від полікристалічного зразка і, наскільки відомо, щось подібного раніше в літературі описано не було. Причиною виникнення цього явища „зубчатості“, можливо, є інтерференція випромінювання певних довжин хвиль із нанокompозитами аналогічно тому, як це має місце в тонкошарових покриттях. Не можна виключати також будь-яких інших явищ, включаючи обертово-коливальні рухи слабо зв'язаних наночасток у мікропорожнинах матриці нанокompозита GeO—CsI. Як впливає з рис. 1,а, прожарювання приводить до істотного зростання прозорості GeO; при цьому спостерігається розширення основних смуг граткових коливань, зменшення їх інтенсивності, а також помітний батохромний зсув смуг (табл. 1). Ці факти свідчать про посилення нанодисперсного характеру GeO при високотемпературній обробці. Ме-

Т а б л и ц я 1

Положення й інтенсивність характеристичних смуг поглинання в ІЧ-діапазоні спектру систем GeO—GeO₂ та Ge—GeO₂(SnO₂)

Зразок	Хвильове число, см ⁻¹							
GeO (вихідний препарат)	958.1 _{сл}	874.2 _{сер}	579.3 _{сл}	543.1 _{сл}	507.0 _{сл}	323.4 _{сл}	248.2 _{сл}	
GeO*	961.5 _{сл}	868.2 _{сер}	579.3 _{сл}	540.1 _{сл}	510.0 _{сл}	326.4 _{сл}	245.2 _{сл}	
Механічна суміш порошків (шихта) GeO—GeO ₂	961.0 _{сл}	873.7 _с	586.7 _{сер}	548.4 _{сер}	516.3 _{сер}	335.2 _с	251.1 _с	
Шихта GeO—GeO ₂ *	960.8 _{сл}	880.7 _с	586.2 _{сер}	554.4 _{сер}	517.1 _{сер}	335.0 _{сер}	252.0 _{сер}	
Механічна суміш порошків (шихта) Ge—GeO ₂	960.9 _{сер}	876.0 _с	585.6 _с	551.4 _с	518.4 _с	336.1 _с	251.3 _с	
Шихта Ge—GeO ₂ *	960.5 _{сер}	876.8 _с	585.1 _с	547.3 _с	516.8 _с	336.1 _с	251.3 _с	
Механічна суміш порошків (шихта) Ge—SnO ₂	961.5 _{сл}	875.0 _{сер}	632.0 _с	596.5 _с			302.5 _с	264.5 _с
Шихта Ge—SnO ₂ *	961.5 _{сл}	873.0 _{сер}	631.6 _с	596.5 _с			302.9 _с	264.7 _с

П р и м і т к и. с – Сильний, сл – слабкий, сер – середній сигнал; зразки, відмічені * – прожарені при 700 °С протягом 1 год.

ханізм цього явища поки що не з'ясований. Можливо, що при підвищенні температури до 700 °С відбувається випаровування наноконструктури Ge (нанокристалічний)—GeO₂(скло), яким є по суті GeO [4], з наступною конденсацією наноструктур GeO з меншим розміром наночастинок.

Зворотна картина спостерігається у системі GeO—GeO₂. Для вихідної шихти зберігаються зазначені вище ознаки наноструктурності в ІЧ-спектрах (рис. 1,б), включно з наявністю періодичної модуляції в діапазоні 1000—200 см⁻¹. Відмінністю є наявність вузьких смуг коливань Ge—O, властивих, очевидно, полікристалічному GeO₂ гексагональної модифікації [4, 8]. Прожарювання викликає різке (приблизно у 2 рази) зменшення інтенсивності зазначених смуг і загальної прозорості матеріалу, причому майже повністю зникає описане вище явище модуляції спектральних кривих. Цьому можна надати наступне пояснення. При прожарюванні, вочевидь, відбувається взаємодія GeO з GeO₂ з утворенням твердого розчину або, можливо, й сполуки GeO—GeO₂ [4], що має призводити до майже цілковитого знищення наноструктури GeO та зменшення вмісту полікристалічної фази GeO₂. Через хімічну взаємодію також має помітно зменшуватися леткість GeO або його складових.

При розгляді ІЧ-спектрів системи Ge—GeO₂ (рис. 2,а) помітним є зростання прозорості зра-

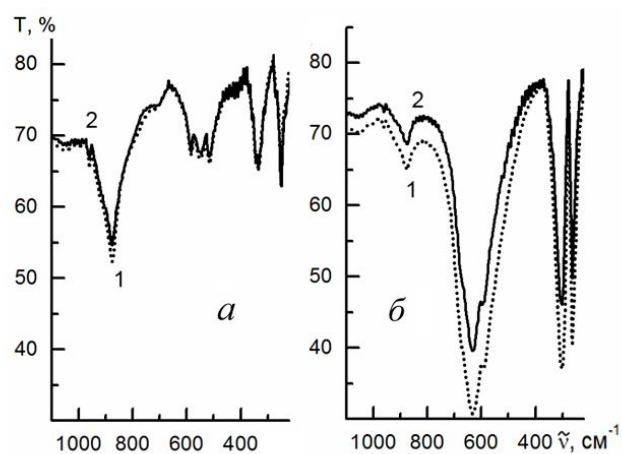


Рис. 2. ІЧ-спектри пропускання зразків систем Ge—GeO₂ (а) та Ge—SnO₂ (б): 1 – механічна суміш порошків (шихта); 2 – зразок, прожарений при 700 °С протягом 1 год.

зка, а також поява характерної модуляції в процесі термообробки шихти. Крім того, спостерігається помітний батохромний зсув характеристичних смуг ґраткових коливань зв'язків Ge—O (табл. 1). Це свідчить на користь виникнення певної кількості наноструктури GeO за можливою схемою:



Судячи з незначної зміни в ІЧ-спектрах прожареного зразка порівняно з вихідною ши-

Т а б л и ц я 2

Оптические эксплуатационные параметры покрытий, полученных из образцов систем GeO—GeO₂ та Ge—GeO₂(SnO₂)

Зразок	Фізична товщина, нм	Показник заломлення, n ($\lambda = 550$ нм)	Неоднорідність, %	Чистка серветкою зі спиртом	Механічна міцність, обертів (група)
GeO	1308	2.33	—	+	1000 (4)
Композит GeO—GeO ₂	1302	2.31	—	+	1500 (3)
Композит Ge—GeO ₂	205	2.22 ($\lambda = 1600$ нм)	10.1	+	4000 (0)
Композит Ge—SnO ₂	387	2.11 ($\lambda = 1800$ нм)	—	+	4000 (0)

П р и м і т к а. + — Витримує, — — дані відсутні.

хтою, зазначена реакція є зсунутою у лівий бік. Термодинамічний розрахунок за даними [6] дає значення $\Delta H^{\circ}_{r, 298} \approx +70$ кДж/моль, тобто реакція у твердому стані є ендотермічною і, очевидно, стає можливою лише при переході GeO у газуватий стан (за умов високих температур та глибокого вакууму).

Аналогічна картина спостерігається для ІЧ-спектрів системи Ge—SnO₂ (рис. 2,б). Привертає увагу наявність у ІЧ-спектрах як шихти, так і прожареного зразка, крім характерних смуг ґраткових коливань зв'язків Sn—O [9], смуг, властивих для зв'язків Ge—O. Прожарювання зразка даної системи приводить до більш суттєвих змін у ІЧ-спектрах (табл. 1), ніж у випадку системи Ge—GeO₂. Усе це можна пояснити тим, що, як і в системі Ge—GeO₂, відбувається взаємодія компонентів за схемою:



причому, вочевидь, вона розпочинається ще під час механічного перетирання суміші, тобто ще до прожарювання (в ІЧ-спектрах Ge згадана смуга відсутня). Термодинамічний розрахунок реакції за даними [6] дає значення $\Delta H^{\circ}_{r, 298} +40$ кДж/моль, тобто реакція є термодинамічно більш імовірною, ніж у попередній системі Ge—GeO₂, що підтверджують дані ІЧ-спектроскопії.

Таким чином, слід очікувати різної поведінки зразків досліджуваних систем при їх термічному випаровуванні у вакуумі. Так, зразок GeO має випаровуватися при нижчій температурі (меншій силі струму при нагріві випарника), ніж зразок GeO—GeO₂, що й насправді має місце, хоча різниця є не дуже значною. Звідси випливає, що швидкість випаровування, а отже, і швидкість конденсації плівок із зазначених матеріалів має бути

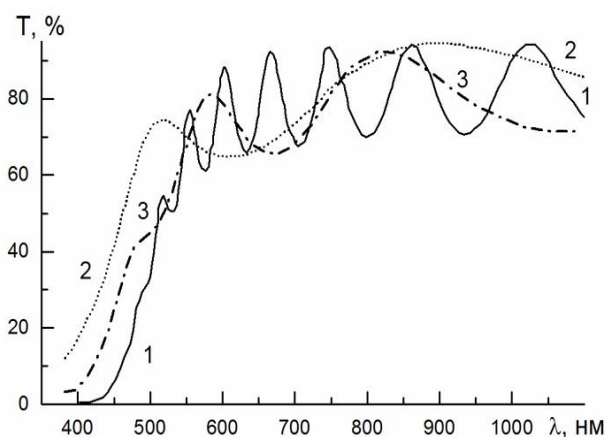


Рис. 3. Спектри пропускання покриттів, одержаних зі зразків систем: 1 – GeO (GeO—GeO₂); 2 – Ge—GeO₂; 3 – Ge—SnO₂.

високою. Це має позначитися на оптичних та експлуатаційних параметрах тонкоплівкових покриттів. Дійсно, для зазначених систем вдається отримати покриття достатньо великої товщини, а сам процес нанесення покриттів відзначається стабільністю (табл. 2). Відповідні криві пропускання є дуже подібними одна до одної й містять характерну для покриттів інтерференційну картину з декількома мінімумами та максимумами (рис. 3, крива 1), що свідчить про достатньо значну товщину покриття.

Натомість процес випаровування зразків систем Ge—GeO₂ та Ge—SnO₂ був нестабільним і відбувається при значно вищих температурах (і відповідно більших значеннях струму нагріву), що врешті-решт привело до перегорання контактів випарника. Тому товщина одержаних у цьому випадку покриттів виявилася значно нижчою, ніж у попередніх зразків (табл. 2). Підтвердженням цьому є криві пропускання, що міс-

тять лише 1–2 максимуми, та й то вельми розмиті (рис. 3, криві 2,3). Розраховані з кривих відбиття значення показника заломлення покриттів становлять 2.1—2.3 у залежності від довжини хвилі, що є вищим за відповідні значення для SiO (1.5—1.9). На жаль, оцінити значення коефіцієнта розсіювання не вдалося через значну неоднорідність покриттів як за поверхнею, так і за товщиною.

Усі покриття мають задовільну адгезію до підкладки (табл. 2). Що стосується механічної міцності, то вона є суттєво відмінною для покриттів, одержаних зі зразків систем GeO—GeO₂ з одного боку, та Ge—MO₂ (M – Ge, Sn) — з другого. Так, якщо перші з них мають незадовільну механічну міцність (група 3–4), то другі цілком вписуються у групу 0. Ця відмінність, очевидно, пов'язана із суттєво різною швидкістю випаровування і нанесення покриттів: при високій швидкості конденсації, скоріш за все, утворюється покриття з GeO склоподібного типу, натомість при незначній швидкості – покриття з наноструктурованого композиту. Це відкриває перспективу для подальшого вдосконалення матеріалів на основі досліджених систем та відповідних технологічних процесів.

ВИСНОВКИ. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено наноструктурний характер GeO, підтвердження якого є розмитість смуг поглинання, їх батохромний зсув, а також наявність характерної модуляції. Взаємодія у системі GeO—GeO₂ приводить до майже повного знищення наноструктурних рис, властивих GeO. Натомість термообробка зразків систем Ge—GeO₂ та Ge—SnO₂ сприяє виникненню характерних для наноструктурованих систем ознак, що вказує на утворення GeO.

Термічне випаровування у вакуумі зразків систем GeO—GeO₂ та Ge—GeO₂(SnO₂) відбувається у суттєво відмінних режимах і приводить до утворення покриттів з відмінними характеристиками (товщина, оптичні й експлуатаційні параметри).

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние взаимодействия в системах GeO—GeO₂, Ge—GeO₂ и Ge—SnO₂ в результате термообработки при 700 °С на характер ИК-спек-

тров пропускания образцов в диапазоне 1000—200 см⁻¹. Установлен батохромный сдвиг, уширение и изменение интенсивности полос поглощения и появление характерной модуляции спектральных кривых, а также повышение общего уровня пропускания как следствие и возможный признак наноструктурирования систем. Показано влияние взаимодействия в исследуемых системах на оптические и эксплуатационные свойства тонкопленочных покрытий, полученных термическим испарением в вакууме образцов систем.

SUMMARY. Influence interaction in systems GeO—GeO₂, Ge—GeO₂ and Ge—SnO₂ as a result of heat treatment at 700 °С on character of IR transmittance spectra of samples in a range of 1000—200 cm⁻¹ is investigated. It is established bathochromic shift, broadening and change of intensity of bands of absorption and occurrence of characteristic modulation of spectral curves, and also increase of the general level of transmittance as consequence and a possible feature of nano-structuring of systems. Interaction influence in investigated systems on optical and operational properties of the thin-film coatings received by thermal evaporation in vacuum of samples of systems is shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духонел И.И. и др. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова. -Л.: Машиностроение, Ленинград. отд., 1983.
2. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
3. Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колпаков А.А. и др. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильситова. -М: Машиностроение, 1991.
4. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.
5. Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O.V. // Phys. Chem. Solid State. -2012. -**13**, № 1. -С. 197—200.
6. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник -Л.: Химия, 1983.
7. Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Чигринов В.Е. // Фізика і хімія тв. тіла. -2012. -**13**, № 4. -С. 1006—1010.
8. Гар Т.К., Минаев Н.А., Миронов В.Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. -М.: Наука, 1977.
9. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений - Новосибирск: Наука, 1981.