

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

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТИВ СИСТЕМ  $\text{EuX}$  ( $X - \text{S}, \text{Se}$ )—Ge  
ТА ОДЕРЖАНИХ З НИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено оптичні властивості компонентів і композитів систем  $\text{EuS—Ge}$  та  $\text{EuSe—Ge}$ , виявлено суттєвий вплив їхньої взаємодії на характер ІЧ-спектрів пропускання. Встановлено, що в одержаних з композитів покриттях зберігається таке ж співвідношення короткохвильових меж областей пропускання, що й для  $\text{EuS}$  та  $\text{EuSe}$ . Співвідношення показників заломлення покриттів відповідає правилу Мосса. Зроблено висновок про можливість прояву CVD-механізму випаровування композитів. У покриття з композиту  $\text{EuS—Ge}$  виявлено високий рівень оптичних та експлуатаційних властивостей.

*ВСТУП.* Халькогеніди Європію є цікавими об'єктами для досліджень в області хімії твердого тіла через своєрідну здатність до стабілізації валентного стану  $\text{Eu}$  (II) при аніонній заміні халькогену на важчий аналог ( $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ ) [1, 2]. Складні сполуки типу халькошпінелей Європію виявили властивості перспективних плівкоутворюючих матеріалів з високими показниками заломлення для середнього і дальнього ІЧ-діапазонів спектру [3, 4].

Халькогеніди Європію (II) є практично непрозорими у видимому діапазоні спектру:  $\text{EuS}$  має майже чорне, а  $\text{EuSe}$  — чорно-червоне забарвлення. Аномальний гіпсохромний зсув короткохвильової межі ( $\lambda_1$ ) області прозорості при аніонній заміні на важчий аналог в цілому є характерним для халькогенідів Європію (II) і обумовлений, як йшлося вище, стабілізацією його валентного стану  $\text{Eu(II)}$  при послабленні основності аніона ( $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Se}^{2-}$ ). Те ж стосується і термічної міцності й температури топлення, яка становить 2200 і 2450 °C для  $\text{EuS}$  та  $\text{EuSe}$  відповідно [5].

У попередніх роботах досліджено процеси термічного випаровування у вакуумі композитів систем  $\text{ZnS—Ge}$  [6] та  $\text{ZnSe—Ge}$  [7] і встановлено CVD (chemical vapor deposition) механізм цього явища, що полягає у хімічній взаємодії між компонентами з утворенням легких продуктів ( $\text{Zn}$  та  $\text{GeX}$ , де  $X - \text{S}, \text{Se}$ ) у газовій фазі з наступною конденсацією на підкладці з регенерацією вихідних речовин у нанодисперсному стані. Оскільки компоненти ( $\text{Eu}, \text{S}, \text{Se}$ ), з яких складаються халькогеніди Європію, є доволі леткими, можна передбачити аналогічний механізм випаровування і конденсації композитів  $\text{EuX—Ge}$ .

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Вихідними реактивами слугували синтезовані прямим синтезом з елементних речовин в ампулі з кварцевого скла сульфід складу  $\text{EuS}$  та селенід  $\text{EuSe}$ . Сульфід Європію (II) попередньо прожарювали в інертній атмосфері для видалення надлишку сульфуріду. Як другий компонент системи застосовували монокристалічний германій напівпровідникової чистоти (марки ГЭ). Матеріали розтирали в агатовій ступці до тонкодисперсного стану, змішували в стехіометричному співвідношенні  $\text{EuX—Ge}$ , пресували суміш у таблетки та прожарювали в інертному середовищі додатково очищеного аргону у високотемпературній горизонтальній печі РНТС 80-450 (Nabertherm, Німеччина) протягом 4—5 год.

Електронні спектри дифузного відбиття (ДВ) порошоків у координатах  $F(R)=f(\lambda)$ ,  $F(R)$  — функція Кубелки—Мунка:

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

де  $R$  — відносне відбиття (щодо надимленого  $\text{MgO}$ ),  $k$  — коефіцієнт поглинання,  $s$  — коефіцієнт розсіювання, записували на спектрофотометрі Lambda-9 Perkin-Elmer (США) зі спеціальною приставкою у кюветах із товщиною шару порошкоподібного матеріалу не менш як 3 мм в діапазоні довжин хвиль ( $\lambda$ ) 400—800 нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

ІЧ-спектри пропускання порошоків, записаних у матрицю  $\text{CsI}$  високої чистоти, попередньо прогрітого при 180 °C, записували на спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США)

у діапазоні хвильових чисел ( $\tilde{\nu}$ ) 4000—200  $\text{см}^{-1}$ .

Термічне випаровування у вакуумі та нанесення тонкоплівкових покриттів на підкладки з різних матеріалів (кварц, германій) та різної конфігурації (плоскопаралельні та клиноподібні пластини) проводили на установці ВУ-1А в резистивному й електронно-променевому варіантах з молібденових випарників при залишковому тискові  $10^{-3}$  Па у вакуумній камері. Виміри оптичних (показник заломлення, коефіцієнт розсіювання) та експлуатаційних (механічна міцність, кліматична стійкість) параметрів покриттів проводилися за методиками, детальний опис яких наведено у роботі [8].

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Електронні спектри дифузного відбиття халькогенідів Європію (II) підтверджують візуальні спостереження щодо їхнього кольору (рис. 1). Дійсно, широка смуга поглинання завдяки переносу заряду  $X^{2-} \rightarrow Eu^{2+}$  у випадку EuSe є досить помітно (приблизно на 50 нм) зсунутою у короткохвильовий

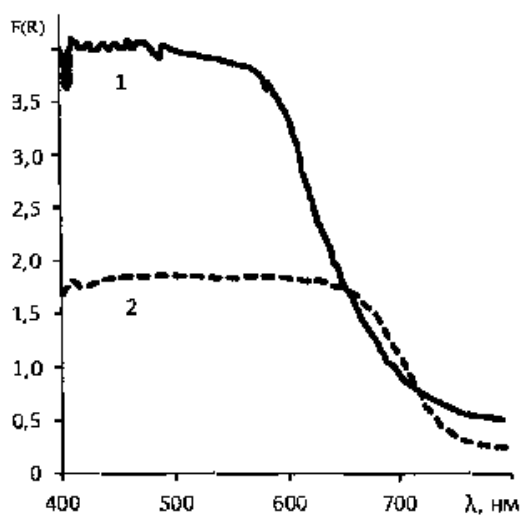


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття EuSe (1) та EuS (2).

діапазон порівняно з такою для EuS. Цей факт узгоджується з даними роботи [2] щодо зміни оптичної ширини забороненої зони халькогенідів Європію (II), що становить 1.54, 1.70 та 2.0 еВ відповідно для EuS, EuSe та EuTe. Помітно вищі значення функції  $F(R)$  в області прозорості EuSe відносно EuS, можливо, пов'язані з більшим ступенем дисперсності, а отже, з більшим коефіцієнтом розсіювання останнього.

Дані щодо ІЧ-спектрів пропускання вихідних компонентів систем EuX—Ge представлені на рис. 2. На усіх спектральних кривих виявлено смуги валентних і деформаційних коливань ОН-груп сорбційної води у діапазонах 3100—3700

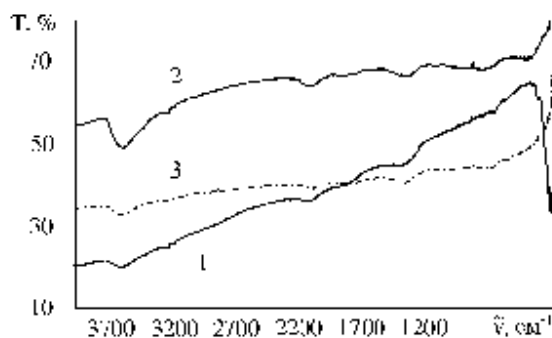


Рис. 2. ІЧ-спектри пропускання компонентів систем EuX—Ge: 1 – EuS; 2 – EuSe; 3 – Ge.

та 1500—1700  $\text{см}^{-1}$  відповідно, причому їх інтенсивність є найбільшою для EuSe та найменшою для Ge. Те ж стосується смуги валентних коливань зв'язків Si—O у діапазоні 1000—1200  $\text{см}^{-1}$ , виникнення яких пов'язано з обробкою матеріалів у скляному, фарфоровому посуді, агатовій ступці, кварцевих реакторах тощо. Решта смуг у діапазоні 500—700  $\text{см}^{-1}$  обумовлена, скоріш за все, домішками оксидів (оксосульфідів, оксоселенідів) Європію або германію.

Натомість слабо виражені смуги при  $\tilde{\nu} = 310\text{—}330$   $\text{см}^{-1}$  для EuS та  $\sim 220$   $\text{см}^{-1}$  для EuSe, вірогідно, відповідають гратковим коливанням основного матеріалу (тобто валентним коливанням зв'язків Eu—X). Положення цих смуг можна задовільно описати, у першому наближенні, співвідношенням [3]:

$$\lambda_{A_1} = B l_{Eu-X}^0 \sqrt{\frac{\mu_{Eu-X}^*}{E_{Eu-X}^0}}, \quad (2)$$

де  $B$  — певна константа;  $l_{Eu-X}^0$  — міжатомна відстань (довжина зв'язку) Eu—X;  $\mu_{Eu-X}^*$  — наведена маса, що дорівнює  $\frac{\mu_{Eu} \cdot \mu_X}{\mu_{Eu} + \mu_X}$ , де  $\mu_i$  — молекулярна маса елемента;  $E_{Eu-X}^0$  — енергія зв'язку Eu—X. Якщо зважати, що енергії зв'язків у халькогенідах Європію є приблизно однаковими, то стає зрозумілим переважний вплив пара-

метрів  $l_{\text{Eu-X}}^0$  і, особливо  $\mu_{\text{Eu-X}}^*$ , на положення характеристичних смуг поглинання сполук EuX. Дійсно, значення  $\tilde{\nu}(\lambda_{A1})$  для  $\text{EuS}_{1+x}$  та  $\text{EuSe}$  становлять  $\sim 316 \text{ см}^{-1}$  (або 31.6 мкм) та  $220 \text{ см}^{-1}$  (або 45.5 мкм) відповідно, а співвідношення між ними дорівнює  $\sim 1.44$ . Нескладно розрахувати, що значення  $\mu_{\text{Eu-Se}}^*$  становить 26.4, а для  $\mu_{\text{Eu-S}}^*$  —

52.0; звідси  $\sqrt{\mu_{\text{Eu-Se}}^*} / \sqrt{\mu_{\text{Eu-S}}^*} \approx 1.40$ , а співвідношення  $l_{\text{Eu-Se}}^0 / l_{\text{Eu-S}}^0 \approx 1.04$ . Розрахунок за наведеним вище рівнянням дає співвідношення  $\sim 1.46$ , що є дуже близьким до співвідношення експериментально визначених величин  $\lambda_{A1}$ . Визначити реальне значення  $\lambda_{A1}$  для германію неможливо через те, що його власні граткові коливання є оптично неактивними в ІЧ-спектрах через ковалентність зв'язків Ge-Ge. ІЧ-спектри шихти (рис. 3, крива 1) відтворюють в цілому спектральні криві вихідних компонентів, хоча при цьому деякі зі смуг, притаманних оксигенвмісним домішкам, стають дещо виразнішими. Проте після прожарювання загальна картина суттєво змінюється (рис. 3, крива 2): на додаток до слабких смуг спектру шихти у спект-

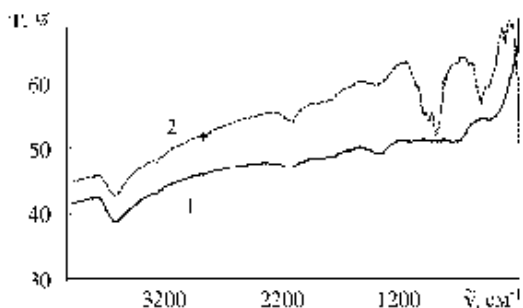
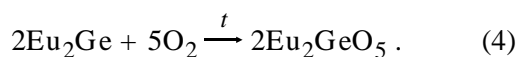


Рис. 3. ІЧ-спектри пропускання композитів  $\text{EuSe-Ge}$ : 1 — механічна суміш (шихта); 2 — зразок після прожарювання.

рі композиту з'являються значно виразніші й різкіші смуги оксидних сполук европію та германію. Можливо, їх поява пов'язана з процесами часткового диспропорціонування:



і наступного окиснення з поверхні композиту при його розтиранні на повітрі:



Утворювані при цьому продукти — ортогерманати европію (III) — є слабколеткими і, скоріш за все, мають мало впливати на процеси термічного випаровування композиту у вакуумі.

Спектри пропускання тонкоплівкових покриттів на підкладках з кварцу (рис. 4, а), одер-

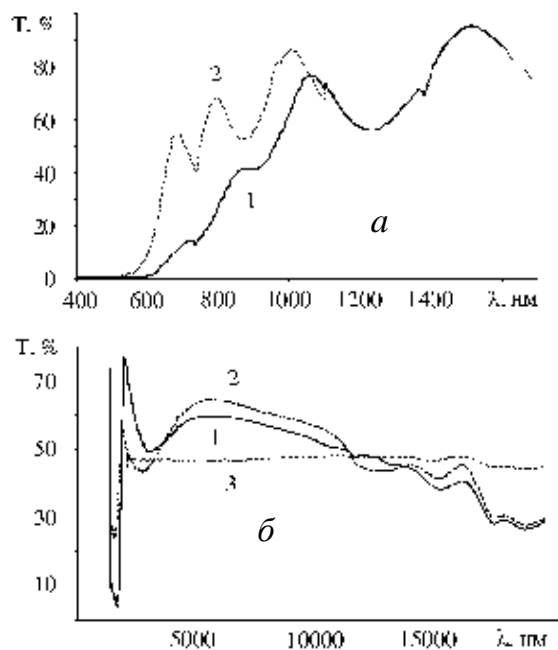


Рис. 4. Спектри пропускання покриттів з композитів на підкладках з кварцу (а) та германію (б): 1 —  $\text{EuS-Ge}$ ; 2 —  $\text{EuSe-Ge}$ ; 3 — підкладка з Ge без покриттів.

жаних термічним випаровуванням у вакуумі композитів  $\text{EuS-Ge}$  та  $\text{EuSe-Ge}$ , помітно відрізняються один від одного, у першу чергу, за інтенсивністю піків. Це пов'язане із суттєвою відмінністю значень короткохвильової межі ( $\lambda_1$ ) області прозорості, що становлять, відповідно, 695 та 620 нм. Таким чином, можна відзначити дві особливості: по-перше, збереження співвідношення значень  $\lambda_1$ , характерного для індивідуальних халькогенідів европію; по-друге, суттєвий гіпсохромний зсув  $\lambda_1$  у покритті порівняно із вихідними халькогенідами у полікристалічному стані. При цьому не слід забувати про роль другого компонента, германію, що у тонкоплівковому стані має  $\lambda_1 \approx 970 \text{ нм}$  [9]. Однією з можливих причин цього може бути наноструктурний характер покриттів з проявом відповідного квантово-розмірного ефекту [10].

**Характеристики покриттів, одержаних з композитів EuX—Ge**

Склад ПУМ	$t$ , °C	$d$ , нм	$n$ ( $\lambda=6\text{мкм}$ )	$s$ , % ( $\lambda=630\text{ нм}$ )	$H$ , %	$A$	$M$ , об. (група)
EuSe—Ge	140	535	2.60	0.1	2.54	Витримує	2000 (2)
EuS—Ge	140	561	2.68	0.05	0.035	Витримує	8000 (0)

**П р и м і т к и.**  $t$  — Температура підкладки;  $d$  — фізична товщина;  $n$  — показник заломлення;  $s$  — коефіцієнт розсіювання;  $H$  — неоднорідність;  $A$  — адгезія серветкою зі спиртом;  $M$  — механічна міцність (згідно з ОСТЗ-1901-85 оцінюється за числом обертів на стирання, яке витримує покриття при випробуванні на приладі СМ-55).

Спектри пропускання покриттів на підкладках з германію (рис. 4, б) виявляють деякі спільні риси та відмінності для різних композитів. Так, обидві спектральні криві покриття з композитів перетинають криву пропускання підкладки при довжині хвилі біля 12—13 мкм. Натомість максимальний ступінь просвітлення (зменшення відбиття підкладки) при  $\lambda \approx 6\text{ мкм}$  становить приблизно 13 і 17 % відповідно для покриттів з композитів EuS—Ge та EuSe—Ge. Це є свідченням на користь помітної відмінності у показниках заломлення покриттів. Річ у тім, що оптимальне співвідношення, яке визначає максимальний ефект просвітлення дії покриття щодо підкладки, є наступним:

$$n_1 = n_{\text{coat}} = \sqrt{n_{\text{subst}}}, \quad (5)$$

де  $n_{\text{coat}}$ ,  $n_{\text{subst}}$  — показники заломлення покриття і підкладки відповідно за умови, що  $n_{\text{subst}} > n_{\text{coat}}$ . Оскільки  $n_{\text{Ge}} \approx 4.01$  при  $\lambda \approx 6\text{ мкм}$  [11], оптимальне значення  $n$  для покриття має становити  $\sim 2.0$ . Відомо, що значення  $n$  для халькогенідів металів є суттєво більші за 2, отже, найбільший ефект просвітлення має виявляти покриття зі значенням  $n$  якомога меншим (тобто ближчим до 2).

Це припущення підтверджується прямим визначенням зазначеної величини з кривих відбиття від покриттів на клиноподібних пластинах з германію (рис. 5). Порівняння згаданих спектральних кривих вказує на явну неоднорідність покриття з композиту EuSe—Ge. Значення показників заломлення покриттів є досить близькими (таблиця). Щоб з'ясувати, чому такою суттєвою є різниця у значеннях  $\lambda_1$  покриттів, слід згадати відоме правило Мосса [12], що пов'язує ці два параметра:

$$\lambda_1/\lambda_1' = (n_1/n_1')^4. \quad (6)$$

Розраховані значення лівої й правої частин рівняння (6) становлять 1.12 і 1.13 відповідно, тобто задовільно узгоджуються між собою.

Оптична неоднорідність, а отже, і коефіцієнт розсіювання є значно меншими для покриття, одержаного з композиту EuS—Ge порівняно з таким для покриття з композиту EuSe—Ge. Те ж стосується експлуатаційних характеристик, зокрема, механічної міцності (таблиця). Покриття з композиту EuS—Ge має значно вищу механічну міцність (групи 0) порівняно з нетривким покриттям з композиту EuSe—Ge. Таким чином, спостерігається певна кореляція у зміні оптичних і експлуатаційних властивостей покриттів, з одного боку, і складу композиту — з іншого. Отже, аніонна заміна S на Se у складі халькогеніду європію як компонента композиту не найкращим чином позначається на властивостях одержуваного покриття. Для виявлення причин цього явища слід попередньо з'ясувати механізм випаровування композитів у вакуумі.

Халькогеніди європію випаровуються у ва-

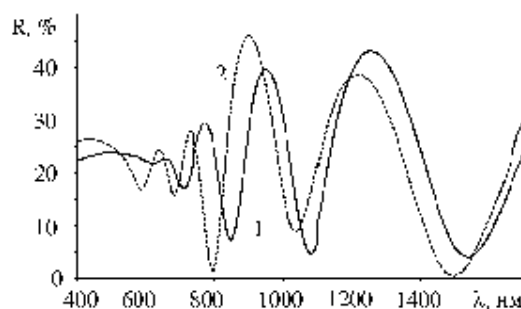
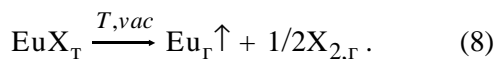
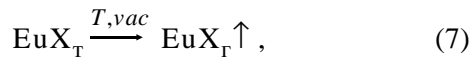
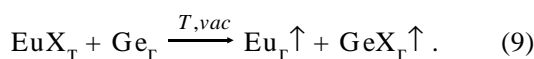


Рис. 5. Спектри відбиття від покриттів з композитів на клиноподібних підкладках з германію: 1 — EuS—Ge; 2 — EuSe—Ge.

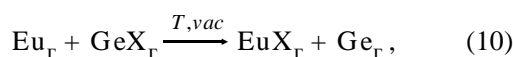
куумі за двома схемами, що є приблизно співмірними:



Оскільки сполука EuSe є міцнішою за EuS (ентальпії утворення, а отже й розкладання, становлять відповідно 455 й 424 кДж/моль [5]), то конгруентний (без розкладання) механізм випаровування першої зі сполук є більш виразним, ніж для другої; натомість для сульфиду Європію (через меншу термічну стійкість) більш характерним, очевидно, є випаровування з розкладанням. При термічному випаровуванні композиту EuX—Ge, скоріш за все, відбуваються аналогічні до систем ZnX—Ge процеси, а саме, реалізується CVD-механізм випаровування:



Оскільки EuSe є міцнішим за EuS, а GeSe, навпаки, менш міцним, ніж GeS (ентальпії утворення останніх двох сполук становлять відповідно –69 [13] та –42 кДж/моль [14]), то зазначений процес для сульфиду Європію має бути значно виразнішим. Отже, композит EuS—Ge має випаровуватися ефективніше, з більшим вмістом германію у парі, ніж композит EuSe—Ge. При конденсації пари на підкладці має відбуватися зворотний процес:



причому, як правило, германій утворює нанорозмірну (рентгеноаморфну) структуру у покритті [9], що надає останньому підвищеної міцності й прозорості. Отже, можливо, саме через більший вміст наноструктурного германію у покритті з композиту EuS—Ge воно виявляє суттєво вищі оптичні й експлуатаційні параметри порівняно з таким з композиту EuSe—Ge. Цим же можна пояснити дещо несподівані батохромний зсув  $\lambda_1$  і вищі значення показника заломлення першого з них. Дане явище є цілком відмінним від того, що спостерігається для покриттів зі складних халькогенідів Європію (II)  $\text{EuIn}_2\text{S}_4$  та  $\text{EuIn}_2\text{Se}_4$  [15].

**ВИСНОВКИ.** Досліджено оптичні властивості вихідних компонентів і композитів систем EuS—Ge та EuSe—Ge. Підтверджено наявність

гіпсохромного зсуву приблизно на 50 нм короткохвильової межі ( $\lambda_1$ ) області оптичної прозорості при аніонному заміщенні S на Se у халькогеніді Європію (II), що є відображенням стабілізації зазначеного валентного стану. Зворотне явище спостерігається з довгохвильовою межею ( $\lambda_2$ ) завдяки зростанню довжин зв'язків Eu—X та наведеної маси осцилятора при аналогічній заміні. Випробування композитів EuX—Ge шляхом термічного випаровування у вакуумі виявило ефективність застосування їх в якості плівкоутворюючих матеріалів. Для одержаних покриттів встановлено наявність кореляції між показником заломлення і положенням короткохвильової межі області оптичної прозорості за правилом Мосса.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы оптические свойства компонентов и композитов систем EuS—Ge и EuSe—Ge, обнаружено существенное влияние взаимодействия на характер ИК-спектров пропускания. Установлено, что в полученных из композитов покрытиях сохраняется такое же соотношение коротковолновых границ областей пропускания, что и для EuS та EuSe. Соотношение показателей преломления покрытий и границ областей отвечает правилу Мосса. Сделан вывод о возможности проявления CVD-механизма испарения композитов. У покрытий из композита EuS—Ge обнаружен высокий уровень оптических и эксплуатационных свойств.

**SUMMARY.** Optical properties of the composites of EuS—Ge and EuSe—Ge systems and coatings obtained from them are studied, and the substantial effect of the interaction on their IR transmittance spectra is revealed. It is established that in coatings, obtained from the composites, the same ratio between short-wave borders of the transmittance domains as for EuS and EuSe is observed. The ratio of refractive indices of coatings corresponds to those for Moss rule. It is concluded about possibility of revelation of CVD mechanism of the evaporation of the composites. Coating from the EuS—Ge composite reveals a rather high level of optical and operational properties.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Садовская О.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 1970.
2. Ionov A.M. // Phys.Low-Dimens.Struct. -1996. -№ 1-2. -Р. 27—46.
3. Зінченко В.Ф. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 3. -С. 89—93.

4. Zinchenko V.F. // Functional Mater.-2000. -7, № 2. -Р. 353—355.
5. *Свойства*, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. изд. / Под ред. Т.Я.Косолаповой. -М.: Металлургия, 1986.
6. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та ін. // Фіз. хім. тв. тіла. -2011. -12, № 2. -С. 433—437.
7. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Там же. -2012. -13, № 3. -С. 785—789.
8. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Кочерба Г.І. та ін. // Там же. -2001. -2, № 3. -С. 351—360.
9. Zinchenko V.F., Sobol'V.P., Sviridova O.V. // Phys. Chem. Solid State. -2012. -13, № 1. -С. 197—200.
10. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Изд. 4-е, испр. и доп. -М.: Техносфера, 2009.
11. *Технологические лазеры*. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
12. Moss T.S. // Phys. Stat. Solidi (b). -1985. -131, № 2. -Р. 415—427.
13. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. -М.: Химия, 1987.
14. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1974.
15. Алиев О.М., Максудова Т.Ф., Самсонова Н.Д. и др. / Изв.АН СССР. Неорган. материалы. -1986. -20, № 1. -С. 29—32.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського  
НАН України, Одеса

Надійшла 13.06.2013