

В.Ф.Зинченко, В.Э.Чигринов, Л.В.Садковская, И.Р.Магунов, И.В.Стойнова, А.В.Нечипоренко
ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ИТТЕРБИЕВАЯ ХАЛЬКОШПИНЕЛЬ—
ГЕРМАНИЙ НА СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Спеканием в инертной атмосфере синтезированы CVD-композиты состава YbM_2X_4 ($M — Yb, In; X — S, Se$)—Ge. Исследованы их спектральные характеристики в широкой спектральной области — от УФ- до дальнего ИК-диапазона спектра. Установлено влияние катионного и анионного замещения в халькошпинели на летучесть композита. Определены показатель преломления и механическая прочность тонкопленочных покрытий, полученных термическим испарением композитов в вакууме.

ВВЕДЕНИЕ. Разработка материалов с различными функциональными свойствами для полупроводниковой техники, оптоэлектроники, ИК-оптики и лазерной техники является одним из важнейших направлений, определяющих научно-технический прогресс и, соответственно, статус страны. В последнее время особое внимание специалистов в области оптического материаловедения привлекают композиционные материалы, склонные к химическому взаимодействию в экстремальных условиях (высокие температуры, глубокий вакуум) с последующей регенерацией в форме наноструктурированных композитов. Их можно условно назвать CVD (Chemical Vapor Deposition)-композитами. Особенно значительные успехи в создании и применении такого рода композитов достигнуты на основе систем типа халькогенид (оксид) металла—германий [1–6]. Это связано, с одной стороны, с исключительно высокой способностью германия формировать наноструктурированные покрытия [7], а с другой — образовывать относительно легколетучие халькогениды типа GeX ($X — S, Se, Te$) [8, 9].

До сих пор в качестве исходных халькогенидов металлов как компонентов CVD-композитов использовали бинарные соединения цинка ZnX [1–3], сурьмы Sb_2X_3 [4, 10, 11] и европия EuX ($X — S, Se$) [6]. Представляло интерес изучение применения в качестве одного из компонентов сложных халькогенидов типа халькошпинелей состава Yb_3S_4 , $YbIn_2S_4$, $YbIn_2Se_4$, которые ранее достаточно успешно использовались как самостоятельные пленкообразующие материалы [3]. Такая возможность обусловлена способностью к обменным реакциям со стороны и MX , и In_2X_3 с германием и последующим образованием лег-

колетучих соединений, то есть к собственно CVD-процессу в экстремальных условиях термического испарения в глубоком вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные материалы — германий высокой чистоты (марки ГЭ производства Запорожского титаномагниевого комбината) и сложные халькогениды получены синтезом из элементных металлов и халькогенов в двухзонных эвакуированных реакторах из кварцевого стекла путем нагрева в специально подобранном температурном режиме. Синтезированные образцы халькогенидов обладают разнообразной окраской: Yb_3S_4 — темно-желтые, $YbIn_2S_4$ — коричневые с сероватым оттенком, $YbIn_2Se_4$ — темно-серые.

Компоненты CVD-композитов установлены рентгеновским фазовым анализом (РФА). Идентифицированы соединения методом количественного РФА на автоматизированной установке ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение).

Данные РФА показывают, что бинарная сульфидшпинель по своему фазовому составу содержит преимущественно ромбическую модификацию Yb_3S_4 ($a = 12.77(1)$, $b = 3.816(1)$, $c = 12.92(1)$ Å), а также незначительную примесь фазы оксосульфида Yb_2O_2S (продукт частичного окисления). Нанесенное из этого материала покрытие содержит аморфную компоненту, а также кубическую модификацию Yb_3S_4 ($a = 11.30(2)$ Å). Остаток после испарения содержит как ромбическую, так и кубическую модификации Yb_3S_4 .

Синтезированная иттербий-индиевая сульфидшпинель содержит преимущественно фазу $YbIn_2S_4$ ромбоэдрической сингонии ($a = 20.77(1)$, $c = 3.857(3)$ Å), а также примесь оксосульфида Yb_2O_2S . В процессе термического испарения в ваку-

уме происходит разложение сложной сульфопшпинели на бинарную Yb_3S_4 (остаток после испарения) и, возможно, InS и S , которые и осаждаются на подложке, образуя рентгеноаморфное покрытие. Предварительное испытание индивидуального соединения иттербий-индиевой селеношпинели (YbIn_2Se_4) путем термического испарения в вакууме ранее не проводилось.

CVD-композиты получали измельчением компонентов (сложных халькогенидов и германия) до тонкодисперсных порошков, смешиванием в стехиометрическом соотношении (1:1), прессованием в таблетку и длительным (4–5 ч) прокаливанием при определенной температуре (610–620 °C). Последняя должна была быть такой, при которой еще не начиналось заметное улетучивание компонентов CVD-композита, о котором судили по появлению темного (либо красного) налета на холодных частях реактора. Термообработку образцов осуществляли в среде дополнительно очищенного аргона в высокотемпературной трубчатой (горизонтальной) печи RHTC 80-450 производства фирмы Nabertherm (Германия) с автоматическим регулированием температуры с точностью 1 °C. Потеря массы таблеток после прокаливания не превышала 0.25 %.

Все образцы CVD-композитов обладали разнообразной окраской: $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{-Ge}$ — темно-коричневой, $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{-Ge}$ — кирпично-красной, $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{-Ge}$ — темно-серой.

Образцы CVD-композитов 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.

ИК-спектры пропускания в диапазоне волновых чисел 4000–200 см^{-1} записывали на спектрометре Frontier Perkin–Elmer (США). Для записи спектра образцы измельчали и прессовали

с предварительно прогретым при 180 °C (для полного обезвоживания) CsI (ос.ч.) в массовом соотношении 1:20.

Образцы исследуемых систем испытывали путем термического испарения в вакууме (резистивный вариант) на установке ВУ-1А из молибденовых испарителей (лодочек) при силе тока нагрева 90–110 А и остаточном давлении газов до 10^{-3} Па со скоростью нанесения покрытия 7–70 нм/мин. Тонкопленочные покрытия из испаряемых материалов наносили на подложки из различных материалов (оптическое стекло К8, кварц, германий) и формы (плоскопараллельные и клинообразные пластины). Проводили определение оптических (показатель преломления) и эксплуатационных (механическая прочность, климатическая стойкость) параметров нанесенных на подложки покрытий. Детально методы их определения приведены в работе [12].

Процесс термического испарения в вакууме и конденсации покрытия на подложке контролировали как силой тока через испаритель (лодочку), так и толщиной покрытия d . Логично считать, что скорость конденсации (то есть изменение толщины покрытия d за единицу времени τ) d/τ пропорциональна скорости испарения, которая, в свою очередь, определяется мощностью испарителя $W = I^2 R_{\text{исп}}$, где $R_{\text{исп}}$ — сопротивление испарителя. Поскольку испарители имеют, как правило, стандартные размеры, можно считать, что $R_{\text{исп}} \approx \text{const}$. Отсюда вытекает, что $d/\tau \approx a \cdot I^2$, где $a = \text{const}$. Тогда величина скорости конденсации (испарения), приведенная к одинаковой мощности, то есть $f = d/a \cdot I^2$ может служить оценкой условного значения летучести CVD-композита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Спектры диффузного отражения CVD-композитов в УФ-, видимом и ИК-диапазонах представлены на рис. 1. В УФ-диапазоне четко проявляется полоса поглощения германия (вблизи 400 нм) и халькогенида (~250 нм). Интенсивные полосы переноса заряда халькоген–металл занимают практически весь видимый диапазон, причем замена серы на селен приводит к значительному батохромному сдвигу таким образом, что ее "хвост" простирается далеко в ИК-диапазон. В ИК-диапазоне спектра полоса переноса заряда перекрывается с полосой, соответствующей разрыву связей германий–германий вблизи 1600 нм (последняя почти не проявляется в случае YbIn_2Se_4). Наблюдае-

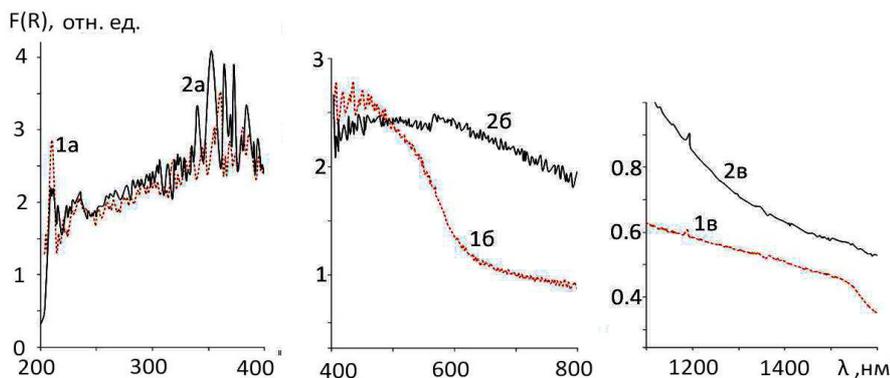


Рис. 1. Спектры диффузного отражения в УФ- (а), видимом (б) и ближнем ИК- (в) диапазонах спектра композитов: 1 – YbIn₂S₄—Ge; 2 – YbIn₂Se₄—Ge.

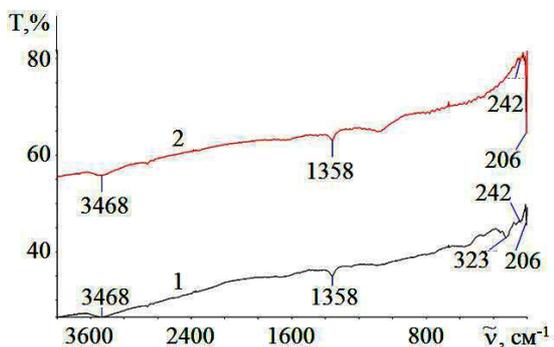


Рис. 2. ИК-спектры пропускания композитов: 1 – YbIn₂S₄—Ge; 2 – YbIn₂Se₄—Ge.

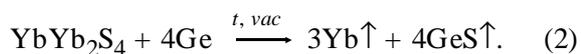
мая картина согласуется с имеющимися в настоящее время представлениями о соотношении энергий связей Yb–S(Se), In–S(Se) и Ge–Ge.

На ИК-спектрах пропускания (рис. 2) образцов CVD-композитов, помимо слабых полос валентных колебаний H₂O, сорбированной на матрице (~3470 см⁻¹), проявляется полоса валентных колебаний SO₄-групп при 1360 см⁻¹. Полоса собственных колебаний решетки YbIn₂Se₄ с трудом различима в области 200–250 нм. В то же время для композита состава YbIn₂S₄—Ge решеточные колебания достаточно четко выражены в области волновых чисел 320–330 см⁻¹. Широкая полоса в области 400 и 500 см⁻¹, видимо, принадлежит оксосульфидной примеси (Yb₂O₂S). Следует так-

же отметить наличие осцилляции, характерной для ИК-спектра наноструктурированных систем, присущей композиту YbIn₂Se₄—Ge в низкочастотном диапазоне (> 1000 см⁻¹). Другой его особенностью является весьма высокое значение пропускания и довольно слабая зависимость от длины волны (волнового числа), что также свойственно некоторым наноструктурированным системам [5]. Возможно, этот факт является

свидетельством достаточно успешного взаимодействия между составляющими данного CVD-композита уже в твердофазном состоянии.

Отсутствие данных об остатках после испарения композитов иттербиевая халькошпинель—германий не позволяет однозначно судить о механизме CVD-процессов при их термическом испарении в вакууме. Некоторую информацию об этом дают оценочные величины относительной летучести композитов. Из таблицы следует, что летучесть композита Yb₃S₄—Ge является весьма низкой, что не позволило нанести покрытие достаточной толщины в несколько сот нанометров. Очевидно, это вызвано высокой энергией связей Yb(III)—S и Yb(II)—S, что обуславливает слабую способность к взаимодействию между составляющими композита по схеме:



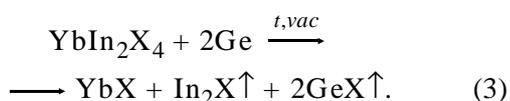
В случае композитов типа иттербий-инди-

Режимы испарения композитов и оптические и эксплуатационные свойства покрытий на кварцевой подложке на основе систем иттербиевая халькошпинель—германий

Система	Режим испарения		<i>d</i> , нм	<i>f</i> ·10 ²	<i>n</i> (λ = 1000 нм)	Адгезия	<i>P</i> _{мех.} об. (группа)
	<i>I</i> , А	<i>τ</i> , мин					
Yb ₃ S ₄ —Ge	110	9	30	3.0	2.36	+	3500 (0)
YbIn ₂ S ₄ —Ge	105	6	121	59.6	2.94	+	4000 (0)
YbIn ₂ Se ₄ —Ge	90	4	361	104.3	3.18	+	4000 (0)

Примечание. Температура подложки — 100 °С; *d* — физическая толщина; *f* — условная летучесть; *P* — механическая прочность.

евая халькошпинель—германий этого не наблюдается. Для них условная летучесть в десятки раз выше, чем для композита $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$, что позволило нанести покрытия необходимой толщины. Следует отметить, что как и в случае композитов на основе халькошпинелей иного состава, анионная замена S на Se в халькошпинели приводит к заметному (почти в 2 раза) возрастанию летучести композита. Вероятнее всего, в случае индийсодержащих композитов летучесть обусловлена взаимодействием германия преимущественно с анионной частью халькошпинели по схеме:



Поскольку связи In—Se являются менее прочными по сравнению с In—S, взаимодействие германия с селенидом индия должно происходить легче, чем с сульфидом [13, 14].

Полученные из композитов иттербиевая халькошпинель—германий тонкопленочные покрытия практически не прозрачны в видимом диапазоне. Из данных, представленных в таблице, следует, что значения показателя преломления (n) наименьшие для покрытия, полученного испарением композита $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$. Возможно, это обусловлено незначительной толщиной самого покрытия, при которой может наблюдаться явление наноструктурирования и, соответственно, "голубой" сдвиг. Что касается покрытий из других композитов — $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$ и $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$, то для них заметным становится возрастание n при анионной замене S на Se в халькошпинели. При этом их значения заметно выше по сравнению с покрытиями из чистых халькошпинелей, что свидетельствует о наличии в покрытии, кроме компонентов шпинели, также материала со значительно более высоким показателем преломления, а именно, нанокристаллического германия, значения n которого составляют 4.6 и более в исследуемом спектральном диапазоне [7].

Значения эксплуатационных характеристик покрытий вполне удовлетворительны: хорошая адгезия к подложке и высокая механическая прочность (на уровне группы 0) указывают на перспективность изученных композитов для применения в интерференционной оптике.

ВЫВОДЫ. Путем высокотемпературного спекания (~ 600 °C) синтезированы CVD-компози-

ты состава $\text{YbYb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$, $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$, $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$. Образцы композитов практически не прозрачны в видимом диапазоне спектра: он перекрывается полосой переноса заряда, максимум которой в ближнем ИК-диапазоне спектра смещается в длинноволновый диапазон при катионной замене Yb(III) на In и анионной замене S на Se в композите. Полосы валентных колебаний связей индий — халькоген лежат в области волновых чисел 320—330 см^{-1} для композита $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$ и 200—250 см^{-1} — для $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$. У последнего из них проявляется характерная осцилляция ИК-спектра в области ниже 1000 см^{-1} . Испытания образцов CVD-композитов методами термического испарения в вакууме позволили установить качественные закономерности в изменении их летучести в зависимости от катионного и анионного состава. Показатели преломления полученных тонкопленочных покрытий находятся в области 2.4—3.2 ($\lambda = 1000$ нм), а механическая прочность соответствует группе 0.

РЕЗЮМЕ. Спінанням в інертній атмосфері синтезовані CVD-композити сполуки YbM_2X_4 (M — Yb, In; X — S, Se)—Ge. Досліджено їхні спектральні характеристики в широкій спектральній області — від УФ- до дальнього ІЧ-діапазону спектра. Встановлено вплив катіонного й аніонного заміщення в халькошпінелі на леткість композиту. Визначено показник заломлення і механічну міцність тонкоплівкових покриттів, отриманих термічним випаровуванням композитів у вакуумі.

SUMMARY. CVD-composites of YbM_2X_4 (M — Yb, In; X — S, Se)—Ge composition are synthesised by sintering in inert atmosphere. Their spectral characteristics in wide spectral interval from UV- to far IR-spectrum range are investigated. Influence of cation and anion substitution in chalcoshpinel on the volatility of composite is established. Refractive index and mechanical durability of the coatings obtained by thermal evaporation of composites in vacuum are determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2011. -12, № 2. -С. 433—437.
2. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та інші. // Там же. -2012. -13, № 3. -С. 785—789.
3. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Антонович В.П. та інші. // Вісн. Україн. матеріалознавчого товариства. -2012. -№ 1(5). -С. 89—98.

-
4. Пат. №81076 України МПК51G02B5/28 -Опубл. 25.06.2013; Бюл. № 12.
 5. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та інші. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 10. -С. 91—95.
 6. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р., Мозкова О.В. // Там же. -2014. -**80**, № 1. -С. 15—19.
 7. Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O.V. // Phys. Chem. Solid State. -2012.-**13**, №.1. -С. 197—200.
 8. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. -М.: Металлургия, 1972.
 9. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии: -М.: Металлургия, 1974. -Т. VI.
 10. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2014. -**15**, № 2. -С. 366—371.
 11. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Э., Магунов И.Р., Стоянов А.О. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 8. -С. 96—100.
 12. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Кочерба Г.І. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2001. -**2**, № 3. -С. 351—360.
 13. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
 14. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Э., Магунов И.Р. та інші. // Вісн. Україн. матеріалознавчого товариства. -2014. -Вип. 7. -С.115—123.

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

Поступила 07.11.2014