

УДК 546.282/546.289.535.35

*В.Ф. Зінченко<sup>а</sup>, В.П. Соболев<sup>б</sup>, І.Р. Магунов<sup>а</sup>, О.В. Мозгова<sup>б</sup>***МОНООКСИД ГЕРМАНІЮ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ ІНФРАЧЕРВОНОГО ДІАПАЗОНУ СПЕКТРА**<sup>а</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса<sup>б</sup> КП Спеціального приладобудування «Арсенал» ДКА України, м. Київ

Показано можливість застосування монооксиду германію для нанесення тонкоплівкових покриттів шляхом термічного (резистивний варіант) випаровування у вакуумі та конденсації на основах з різних матеріалів. Для стабілізації валентного стану германію(II) у його монооксиді запропоновано й обґрунтовано введення добавки оксиду бору. Як вихідну речовину застосовано  $H_3BO_3$ , яку у суміші з GeO піддають високотемпературному обробленню. Одержані із зазначеного композиту тонкоплівкові покриття характеризуються високою механічною міцністю та кліматичною стійкістю, є прозорими у широкому діапазоні спектра – від 0,6 до 11 мкм та мають показник заломлення біля 2,2. Випробування у реальних оптичних елементах (оптичний елемент фотоприймача, відрізаючий фільтр) підтвердили перспективність стабілізованого монооксиду германію як матеріалу для інтерференційної оптики.

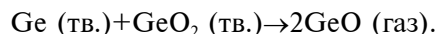
**Ключові слова:** монооксид германію, оксид бору, тонкоплівкові покриття, оптичні та експлуатаційні параметри, оптичні елементи.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-29-33

**Вступ**

Оксиди германію складу GeO та GeO<sub>2</sub> не відносяться до традиційних матеріалів інтерференційної оптики з різних причин. Діоксид германію у покритті виявляє низьку кліматичну стійкість через достатньо високу розчинність у воді його гексагональної модифікації або склоподібної складової [1]. Що стосується GeO, то тут мають місце інші чинники. Монооксид германію є речовиною темно-сірого або чорного кольору. Згідно з сучасними поглядами, GeO у твердому стані являє собою наноккомпозит, у якому у матриці склоподібного GeO<sub>2</sub> розподілені наночастинки германію, що й зумовлює його рентгеноаморфну природу. У той же час, у газоподібному стані GeO складається з індивідуальних молекул з незначною часткою полімерних молекул (GeO)<sub>n</sub>. Речовина переходить у газуватий стан шляхом сублімації у інертному середовищі за температури ~730°C. За звичайних умов GeO є цілком стабільним як у сухому, так і у вологому повітрі, чим вигідно відрізняється як від GeO<sub>2</sub>, так і від SiO, на заміну якого він мав би стати. При підвищенні температури до 400°C відбувається окиснення GeO до GeO<sub>2</sub>.

Одержують GeO шляхом нагрівання суміші Ge з GeO<sub>2</sub> при 750°C у інертному середовищі (N<sub>2</sub>, Ar, He) за реакцією:



Нестабільність валентного стану Ge(II) у твердій речовині не дозволяє одержувати покриття з GeO з необхідними оптичними й експлуатаційними параметрами. Відомо, що GeO при нагріванні до 800°C у тиглі з кварцового скла утворює на його поверхні глазур жовтого кольору, що вказує на утворення якоїсь сполуки типу силікату германію(II). Однак, зазначена реакція протікає дуже повільно через слабку реакційну здатність SiO<sub>2</sub>. Значно вищу кислотність, а отже – вищу реакційну здатність виявляє оксид бору, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зазначена сполука характеризується дуже широким температурним інтервалом у рідкому стані: температура топлення кристалічного оксиду бору лежить у межах 450–470°C, тоді як температура кипіння становить 2250°C (за іншими даними 1860°C). У будь-якому випадку температура кипіння B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є значно вищою за таку для сублімації GeO, що є сприятливим для ство-

рення композиту.

Схильність  $V_2O_5$  до склування суттєво позначається на структурі та структурно-чутливих властивостях систем, до складу яких входить оксид бору. Так, автори [2,3] встановили важливу значення добавки  $V_2O_5$  у склуванні досліджених оксидних систем. У роботі [4] методом високотемпературної мас-спектрометрії виявлено наявність молекул складних оксидів – метаборатів кальцію і стронцію у пароподібному стані. Не можна виключати, що утворення незначної кількості метаборатів германію(II) також може мати місце при випаровуванні композиту  $GeO-V_2O_5$ . Натомість, у системі  $Al_2O_3-V_2O_5$  методом високотемпературної мас-спектрометрії авторами [5] у пароподібному стані виявлено лише молекули  $V_2O_5$ . Досить детально взаємодію у системі  $GeO-V_2O_5$  вивчено методами спектроскопії дифузного відбиття та ІЧ-спектроскопії пропускання [6]. Встановлено, що спектри зазначеного композиту після термічного випаровування у вакуумі суттєво змінюються порівняно з вихідним зразком, вказуючи за значне зменшення вмісту  $GeO$  у системі.

#### **Експериментальна частина (реактиви та методики)**

Як реактиви використано германій(II) оксид – препарат кваліфікації “х.ч.” виробництва ВО «Хімреактив» (м. Донецьк), а як вихідний матеріал для одержання  $V_2O_5$ , ортоборатну кислоту  $H_3BO_3$  марки 14-3, (вміст основної речовини не менш ніж 99,5%), яка наявна в широкому продажу.

Зразки системи  $GeO-V_2O_5$  одержували змішуванням вихідних компонентів ( $GeO$  та  $H_3BO_3$ ) у потрібному співвідношенні і наступним термообробленням у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі РНТС 804-450 (фірма Nabertherm, ФРН). Термооброблення здійснювали у дві стадії. На першій стадії суміш прогрівали у вакуумі за тиску  $10^{-2}$  атм при  $250^\circ C - 10$  хв, при  $300^\circ C - 10$  хв, при  $350^\circ C - 10$  хв, при  $400^\circ C - 10$  хв до повного зникнення пари води. Візуально це проявляється як повна відсутність конденсату на холодних кінцях кварцового реактора. На другій стадії термооброблення, яка виконується у інертному середовищі очищеного аргону відпал ведеться при повільному підвищенні температури в печі зі стадіями нагріву  $500, 600, 700^\circ C -$  по 10 хв,  $750^\circ C - 30$  хв до появи темного нальоту на холодних частинах реактора. Потім проводять повільне охолодження печі до кімнатної температури. Матеріал  $GeO-V_2O_5$  являє собою плав чорного кольору зі скляним

блиском [7], рентгеноаморфний. Тонкоплівковий покриття  $GeO$  одержували термічним випаровуванням (резистивний варіант) у вакуумі на установці ВУ-1А (виробництво ВАТ «Сморгонський завод оптичного верстатобудування», Білорусь; мінімальний тиск у камері  $4 \times 10^{-4}$  Па; регульована температура основи від  $100$  до  $320^\circ C$ ; максимально припустима сила струму через резистивний випарник  $150$  А; максимальна потужність установки  $20$  кВт; випарників резистивних – 2, електронно-променевих – 1). Уламки готового матеріалу закладали у молібденовий випарник. Режим випаровування і нанесення покриття: сила струму через молібденовий випарник  $80-100$  А; швидкість нанесення покриття  $90-120$  нм/хв; температура основи  $200^\circ C$ . Покриття наносили на основи з германію (плоскопаралельна і клиноподібна пластини); кварцу (плоскопаралельна пластини); скла К-8 (клиноподібна пластини, кут клину  $12^\circ$ ) арсеніду індію, лейкосапфіру ( $Al_2O_3$ ).

Розрахунок показника заломлення ( $n$ ) покриття виконували шляхом визначення коефіцієнта відбиття ( $R$ ) від клиновидної пластини, вимірюючи екстремальні значення  $R$  на інтерференційній картині. Додатково вимірювали такі властивості покриття, як його адгезію до основи та 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 батистою тканиною, за кількістю обертів до руйнування покриття (появи кільцеподібної подряпини), причому швидкість обертання зазвичай становить  $500$  об./хв. За міцністю покриття класифікують в залежності від кількості обертів по групах:  $1000$  об. – група 4;  $1500$  об. – група 3;  $2000$  об. – група 2;  $2500$  об. – група 1;  $3000$  об. та більше – група 0.

#### **Результати та їх обговорення**

У попередніх роботах [5,6] описано новий плівкоутворюючий матеріал на основі  $GeO$  з легуючою добавкою  $V_2O_5$ . При випаровуванні цього матеріалу, через значну різницю у пружності пари компонентів, на основі формується плівка монооксиду германію,  $GeO$ . Процес випаровування відбувається спокійно й у стабільному режимі, без погіршення вакууму та розбризкування матеріалу, це свідчить про його високу технологічність. Показник заломлення матеріалу у покритті становить  $2,15-2,20$  у середньому ІЧ-діапазоні спектра, діапазон прозорості

0,6–11 мкм, механічна міцність – 20000 (0 група). Покриття є тривким щодо низьких температур рідкого азоту, витримує термічний удар. На рис. 1 надано спектр пропускання плоскопаралельної пластини з германію з нанесеним покриттям GeO (а) поряд зі спектром відбиття клиновидної пластини з германію з аналогічним покриттям (б).

З лівої частини (а) рис. 1 випливає, що пропускання покриття з довгохвильового боку є обмеженим  $\lambda_2 \approx 11$  мкм, причому найбільше просвітлення досягається у діапазоні 4,5–5,5 мкм. У правій частині (б) рис. 1 видно, що найменше відбиття (0,5–0,6%) спостерігається саме у цьому спектральному діапазоні (точніше, при 5,2–5,6 мкм). На основі з германію матеріал GeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може бути застосований для одержання одношарових просвітлювальних покриттів, оскільки покриття з нього має показник заломлення, близьке до оптимального (~2,0).

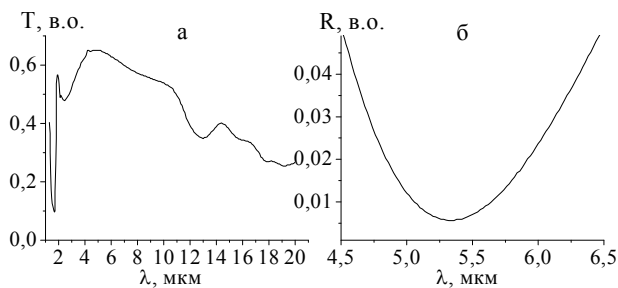


Рис. 1. Спектральні залежності пропускання плоскопаралельної пластини з германію з покриттям GeO (а) та відбиття покриття з GeO на клиноподібній пластині германію (б)

Застосовуване наразі стандартне просвітлювальне покриття з ZnS поступається покриттю з GeO за показником заломлення (2,3–2,35) та експлуатаційними параметрами (нижча адгезія до основи з Ge та менша механічна міцність). Плівка з GeO має кращу адгезію до основи з Ge, оскільки за своїм хімічним складом і структурою є близькою за складом до оксидної плівки, що завжди вкриває поверхню германію.

Розглянуто можливість застосування матеріалу GeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для просвітлення фільтра з InAs. Наразі для просвітлення зворотного боку фільтра застосовується одношарове покриття на основі SiO (монооксиду силіцію). Згідно з оптичною схемою фотоприймача, зазначений фільтр склеюється з деталлю з лейкосапфіру (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Покриття з SiO (показник заломлення біля 1,8) ефективно просвітлює InAs на межі з повітрям,

але у склейці ефект просвітлення суттєво знижується (рис. 2, криві 1 і 2). Натомість покриття з GeO у склейці виявляє значно кращі характеристики ( $n_{\text{клею}}^2 \approx n_{\text{GeO}}$ ) щодо зменшення відбиття від оптичного елемента.

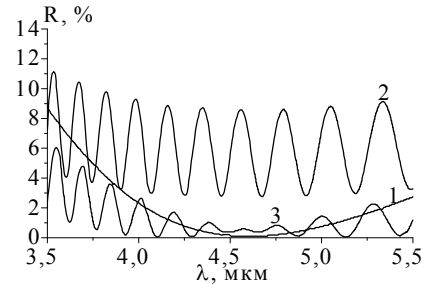


Рис. 2. Розрахункова характеристика відбиття одношарових просвітлювальних покриттів на основі з InAs на повітрі та у склейці з основою з лейкосапфіру (товщина шару клею 30 мкм, показник заломлення 1,52): 1 – SiO на повітрі; 2 – SiO у склейці; 3 – GeO у склейці

Завдяки цьому, покриття на основі GeO підвищує пропускання фільтра на ~5% в основному робочому діапазоні (4,2–4,7 мкм) порівняно з таким з SiO (рис. 3).

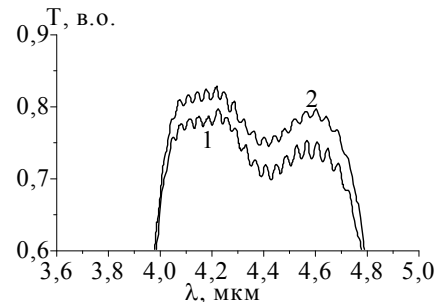


Рис. 3. Спектральні характеристики пропускання фільтра з InAs у склейці із лейкосапфіром з просвітлювальними покриттями: 1 – SiO; 2 – GeO

Слід зазначити, що зниження залишкового відбиття оптичного фільтра суттєво зменшує перевідбиття між його поверхнями й сприяє зменшенню рівня шумів приймача.

На підкладках з лейкосапфіру (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) розроблений матеріал GeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> випробувано у складі багатшарового покриття, що складається з шарів, що чергуються, на основі Ge (матеріал з високим показником заломлення) та GeO (матеріал з низьким показником заломлення), тобто сандвіча типу:



Наразі в аналогічних блокувальних (відрізаючих) фільтрах в якості матеріалу з низьким показником заломлення застосовують монооксид силіцію. Покриття з SiO піддаються процесам окиснення за умов доступу повітря (на відміну від плівок GeO, які за звичайної температури не окиснюються). Ці процеси призводять з часом до посилення внутрішніх напруг й, як наслідок, до розтріскування покриття на окремих його ділянках («плямуватість»). Це явище особливо є характерним при нанесенні покриттів з SiO на крупногабаритні деталі і підтверджується досвідом виготовлення блокувальних фільтрів на пластині з лейкосапфіру розміром 145×80 мм<sup>2</sup> (в рамках співпраці КП Спеціального приладобудування «Арсенал» з Інститутом монокристалів НАН України).

На рис. 4 надано спектральну характеристику пропускання 7-ми шарового покриття на пластині з лейкосапфіру з шарами Ge та GeO. Встановлено, що за 3–4 місяці після виготовлення деталей із зазначеними покриттями, до складу яких входить SiO, відбувалося їх руйнування. При зберіганні оптичних деталей з використанням покриттів з GeO, одержаних з нового матеріалу GeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у 13-ти шаровому покритті типу Ge|GeO за тих же умов протягом 18 місяців жодних ознак руйнування не спостерігалось.

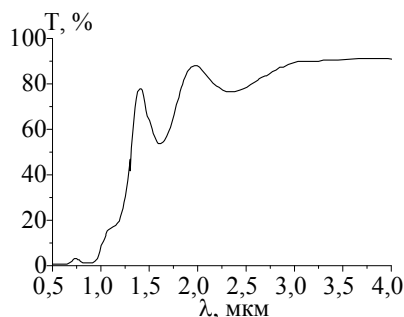


Рис. 4. Спектральна характеристика пропускання 7-ми шарового покриття з Ge та GeO на основі з лейкосапфіру 145×80 мм

Як впливає із спектра, покриття забезпечує пропускання на рівні 90% у робочому спектральному діапазоні 2,5–5 мкм. У той же час пропускання у видимому й ближньому ІЧ-діапазоні (0,5–1,0 мкм) майже цілком відсутнє, за винятком мало інтенсивної вузької смуги пропускання при ~0,75 мкм.

#### Висновки

Для стабілізації валентного стану германію(II) застосовано композит GeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що

зумовлено кислотно-основною взаємодією компонентів. Термічним випаровуванням у вакуумі зразка GeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одержано покриття достатньої товщини на різних підкладках. Встановлено діапазон прозорості покриття GeO (від 0,6 до майже 11 мкм), значення показника заломлення 2,15–2,25 та механічної міцності (група 0), що цілком задовольняють усі вимоги, що висуваються до покриття у різних оптичних елементах. Покриття GeO, одержане з композиту GeO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основі з германію виявляє низьке (на рівні 0,5–0,6%) відбиття, що дозволяє його застосування у антивідбивних системах та оптичних фільтрах. Заміна SiO на GeO як матеріалу покриття арсеніду індію у склейці з лейкосапфіром дозволяє суттєво (майже на 5%) підвищити пропускання оптичного елемента, а отже зменшити рівень шумів при його функціонуванні приймача. Завдяки високій адгезії покриття GeO до Ge, його стійкості до окиснення, блокуючий фільтр на основі лейкосапфіру з нанесенням на нього багатошаровим покриттям витримує тривале (понад 18 місяців) зберігання за звичайних умов без руйнування, що значно перевершує стандартні зразки.

Роботу виконано в рамках науково-технічного проекту «Розробка матеріалу на основі сполук германію для інтерференційного покриття з поліпшеними характеристиками, прозорого у діапазоні 3–5 мкм» на замовлення КП Спеціального приладобудування «Арсенал» ДКА України (м. Київ).

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. – М.: Химия, 1967. – 452 с.
2. Mansour E., El-Egili K., El-Damrawi G. Ionic–polaronic behavior in CeO<sub>2</sub>–PbO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses // *Physica B*. – 2007. – Vol.392. – P.221–228.
3. Sol-gel synthesis and structural characterisation of P2O<sub>5</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O glasses for biomedical applications / Carta D., Knowles J.C., Guerry P., Smith M.E., Newport R.J. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol.19. – P.150–158.
4. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. IX Метабораты кальция и стронция / Лопатин С.И., Семенов Г.А., Барановский В.И., Шугуров С.М., Сизов В.В. // *Журн. общ. хим.* – 2001. – Т.71. – № 9. – С.1422–1426.
5. Nagai T., Ogasawara Y., Maeda M. Thermodynamic measurement of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) system by double Knudsen cell mass spectrometry // *J. Chem. Thermodyn.* – 2009. – Vol.41. – No. 11. – P.1292–1296.

6. Вивчення взаємодії у системі  $\text{GeO}-\text{B}_2\text{O}_3$  спектроскопічними методами / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозгова О.В., Нечипоренко Г.В., Стоянова І.В. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Т.19. – № 2. – С.163-170.

7. Пат. 117838 України, МПК G02 В 5/28 (2006.01) Матеріал для інтерференційних покриттів / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Мозгова О.В., Соболев В.П., Горштейн Б.А. (Україна); ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України – № у 2017 00802; Заявл. 30.01.17; Опубл. 10.07.17. Бюл. № 13 – 4 с.

8. Пат. 127069 України МПК G02 В 5/28 (2006.01) Просвітлювальне покриття для оптичного елемента фотоприймача / Зінченко В.Ф., Мозгова О.В., Соболев В.П., Горштейн Б.А., Магунов І.Р. (Україна); ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України – № у 2018 02481; Заявл. 12.03.18; Опубл. 10.07.18. Бюл. № 13. – 4 с.

9. Пат. 127530 України МПК G02 В 5/28 (2006.01) Багатшарове інтерференційне покриття як компонент відрізаючого оптичного фільтра / Зінченко В.Ф., Мозгова О.В., Соболев В.П., Горштейн Б.А., Магунов І.Р. (Україна); ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України – № у 2018 01587; Заявл. 19.02.18; Опубл. 10.08.18. Бюл. № 15. – 4 с.

Надійшла до редакції 11.09.2018

#### GERMANIUM MONOXIDE AS A PROMISING MATERIAL FOR INTERFERENCE OPTICS OF INFRA-RED SPECTRAL RANGE

V.F. Zinchenko <sup>a</sup>, V.P. Sobol <sup>b</sup>, I.R. Magunov <sup>a</sup>, O.V. Mozgova <sup>b</sup>

<sup>a</sup> A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, Ukraine

<sup>b</sup> ARSENAL Special Device Production State Enterprise, Kyiv, Ukraine

We showed that germanium monoxide can be used for the fabrication of thin-film coatings by thermal (resistive) vacuum evaporation and condensation on substrates made of different materials. To stabilize germanium (II) valent state in its monoxide, the introduction of boron oxide additives is proposed and justified.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  is used as an initial substance which undergoes high-temperature annealing in the mixture with  $\text{GeO}$ . Thin-film coatings fabricated from the specified composite exhibit high mechanical durability and climatic resistance; they are transparent in a wide range of spectrum (from 0.6 to 11 mm) and have a refractive index of about 2.2. Tests performed in real optical elements (optical sensor element and cutting filter) demonstrated that stabilized germanium monoxide is a promising material for interference optics.

**Keywords:** germanium monoxide; boron oxide; thin-film coatings; optical and operational parameters; optical elements.

#### REFERENCES

1. Tananaiev I.V., Shpirt M.Ya., *Khimiya germaniya* [Chemistry of germanium]. Khimiya, Moscow, 1967. 452 p. (in Russian).

2. Mansour E., El-Egili K., El-Damrawi G. Ionic-polaronic behavior in  $\text{CeO}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, vol. 392, pp. 221-228.

3. Carta D., Knowles J.C., Guerry P., Smith M.E., Newport R.J. Sol-gel synthesis and structural characterisation of  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  glasses for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 150-158.

4. Lopatin S.I., Semenov G.A., Baranovskii V.I., Shugurov S.M., Sizov V.V. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: IX. Calcium and strontium metaborates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2001, vol. 71, pp. 1342-1346.

5. Nagai T., Ogasawara Y., Maeda M. Thermodynamic measurement of ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$ ) system by double Knudsen cell mass spectrometry. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2009, vol. 41, pp. 1292-1296.

6. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozgova O.V., Nechyporenko G.V., Stoianova I.V. Vychenn'ya vzayemodii u systemi  $\text{GeO}-\text{B}_2\text{O}_3$  spektroskopichnymi metodamy [Study on the Interaction in system  $\text{GeO}-\text{B}_2\text{O}_3$  by spectroscopic methods]. *Fizyka i Khimiya Tvergogo Tila*, 2018, vol. 19, no. 2, pp. 163-170. (in Ukrainian).

7. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Mozkova O.V., Sobol V.P., Gorshtein B.A., *Material dl'ya interferentsiinykh pokryttiv* [Material for interference coatings]. Patent UA, no. 117838, 2017. (in Ukrainian).

8. Zinchenko V.F., Mozgova O.V., Sobol V.P., Magunov I.R., *Prosvitliuvальne pokrytt'ya dl'ya optychnogo elementa fotopryimacha* [Anti-reflective coating for the optical element of a photodetector] Patent UA, no. 127069, 2018. (in Ukrainian).

9. Zinchenko V.F., Mozkova O.V., Sobol V.P., Gorshtein B.A., Magunov I.R., *Bagatosharove interferentsiine pokrytt'ya yak komponent vidrizayuchogo optychnogo filtra* [Multi-layer interference coating as component of a cutting optical filter]. Patent UA, no. 127530, 2018. (in Ukrainian).