ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 15, № 2 (2014) С. 366-371

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 15, № 2 (2014) P. 366-371

УДК 549.313.2 / 546.289

ISSN 1729-4428

В. Ф. Зінченко[1], В .Е . Чигринов[2], О.В. Мозкова[2], І. Р. Магунов[1], І. В. Стоянова[1]

Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі Sb_2S_3 - Ge

[1]*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net*
[2]*Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”, 8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua*

Встановлено загальний характер взаємодії Sb_2S_3 з елементним германієм, що призводить до утворення композиту типу скло - нанокристал. Помітний гіпсохромний зсув межі області оптичної прозорості композиту порівняно зі Sb_2S_3 пояснено з позиції виникнення зв’язків Ge–S з різним типом координації. Тонкоплівкове покриття, одержане з композиту, відрізняється високими оптичними та експлуатаційними параметрами.

Ключові слова: композит, сульфід металу, германій, оптичні властивості, термічне випаровування, тонкоплівкове покриття.

Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Сульфід стибію (Sb_2S_3) є одним з найбільш вживаних матеріалів в оптичному приладобудуванні, зокрема плівкоутворюючих матеріалів (ПУМ) для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру [1-3]. Цьому сприяє досить висока прозорість через майже цілковиту відсутність оксидних домішок, а також вельми високий показник заломлення ($n_{\lambda = 550нм} = 3,0$). Матеріал також відзначається високою технологічністю при нанесені покриттів шляхом термічного (резистивний варіант) випаровування у глибокому вакуумі завдяки достатньо низькій температурі топлення (560°C [4]) та умовній температурі ($T_{ум.}$=480°C, наші дані, 300°C [1,2]). Однак як ПУМ Sb_2S_3 має суттєві недоліки, що обмежують його застосування, а саме: а) надто низька механічна міцність (нижча за групу 3) покриття; б) можливість взаємодії з матеріалом випарника (молібденом, танталом) за схемою:

$$Sb_2S_3 + 1/2Mo \xrightarrow{t,vac.} 2SbS\uparrow + 1/2MoS_2, \quad (1)$$

Саме утворенням легколеткої сполуки SbS, скоріш за усе, пояснюються занижені значення $T_{ум.}$, що наводяться у довідниках технолога-оптика [1, 2]. Крім того, SbS при конденсації на підкладці диспропорціонує на Sb_2S_3 та металевий стибій, що має погіршувати оптичні й експлуатаційні властивості покриття. Отже, нагальною задачею наразі є стабілізація складу Sb_2S_3 добавками, що мають, не змінюючи суттєво оптичних характеристик покриття, значно поліпшити його механічну міцність.

Раніше встановлено, що добавка германію значно покращує механічні властивості покриттів на основі ПУМ ZnS завдяки спільному їх випаровуванню за CVD механізмом [5]. Успішною виявилися також аналогічна спроба щодо ПУМ ZnSe [6], що сам по собі утворює вельми м’яке покриття [2, 3].

Елементний германій є широко вживаним в ІЧ оптиці дальнього діапазону (до 23 мкм) матеріалом, що володіє значною механічною міцністю та достатньо високою прозорістю, завдяки чому підкладки з нього є незамінними для виготовлення елементів оптики „нічного бачення”, або „теплобачення” [6]. Крім того, його використовують для нанесення покриттів з високим показником заломлення (n = 3,5 - 4,5) у інтерференційній оптиці ІЧ діапазону спектра [7]. Певним його недоліком є цілковита непрозорість (особливо в монокристалічному вигляді) у видимому діапазоні спектра, що дещо ускладнює процеси налагодження оптичних систем, що містять деталі з германію.

У даній роботі зроблено спробу застосувати аналогічний до систем ZnS–Ge та ZnSe–Ge підхід, створивши композит системи Sb_2S_3-Ge з метою зміцнення одержуваних тонкоплівкових покриттів.

I. Вихідні реактиви та методики експерименту

Як вихідні реагенти використовували: а) сульфід стибію виробництва СНВП „Нові матеріали і технології”, м. Одеса (ТУ В3-613-81), який

синтезували стопленням компонентів (Sb та S), узятих у стехіометричному співвідношенні, в евакуйованій ампулі. За вмістом хромофорних домішок (Cu, Fe, Cr) – на рівні 10^{-3} % – ПУМ Sb_2S_3 відповідає кваліфікації „ос.ч"; б) монокристалічний германій напівпровідникової чистоти марки ГЭ. Матеріали, узяті у мольному співвідношенні 1:1, розтирали в агатовій ступці до пудроподібного стану, змішували, пресували суміш у таблетки й прожарювали у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі RHTC 80 - 450 виробництва фірми Nabertherm (Німеччина) протягом 2 год. при 400°C в середовищі інертного газу (Ar). Останній додатково очищували від залишків кисню та водяної пари за допомогою системи очистки інертного газу фірми Valco Instruments Co Inc. (США).

Ідентифікацію фазового складу композиту та одержаних з нього покриттів проводили на рентгенівській установці ДРОН-3УМ. Дифракційні спектри отримували у режимі безперервної зйомки із застосуванням Cu Kα – випромінювання.

Запис електронних спектрів дифузного відбиття (ДВ) порошків у координатах F(R)=f(λ), де F(R) – функція Кубелки-Мунка, описувана рівнянням:

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

де R – відносне відбиття (щодо надимленого MgO), k – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання, проводили на спектрофотометрі Lambda – 9 Perkin-Elmer (США) зі спеціальною приставкою у кюветах із товщиною шару порошкоподібного матеріалу не менш, ніж 3 мм в діапазоні довжин хвиль (λ) 200 - 2500 нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

ІЧ спектри пропускання порошків, запресованих у матрицю CsI високої чистоти, попередньо прогрітого при 180°C, записували на Фур'є – спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США) у діапазоні хвильових чисел $(\tilde{\nu})$ 4000 - 200 $см^{-1}$.

Термічне випаровування у вакуумі та нанесення тонкоплівкових покриттів на підкладки з різних матеріалів (оптичне скло К8, кварц) та різної конфігурації (плоско-паралельні та клиноподібні пластини) проводили на установці ВУ-1А в резистивному режимі з молібденових випарників при залишковому тискові 10^{-3} Па. Виміри оптичних (показник заломлення, коефіцієнт розсіювання) та експлуатаційних (механічна міцність, кліматична стійкість) параметрів покриттів проводилися за методиками, детальний опис яких наведено у роботі [9].

Як відомо [4], Sb_2S_3 кристалізується в шаруватій структурі (ромбічна сингонія), у той час як германій має кубічну (алмазоподібну) структуру. Спектри дифузного відбиття компонентів системи суттєво різняться між собою (рис. 1); сульфід стибію є практично непрозорим у видимому й УФ діапазонах спектру й містить широку смугу поглинання (рис. 1, крива 1) з максимумом біля 700 нм та „хвостом", що

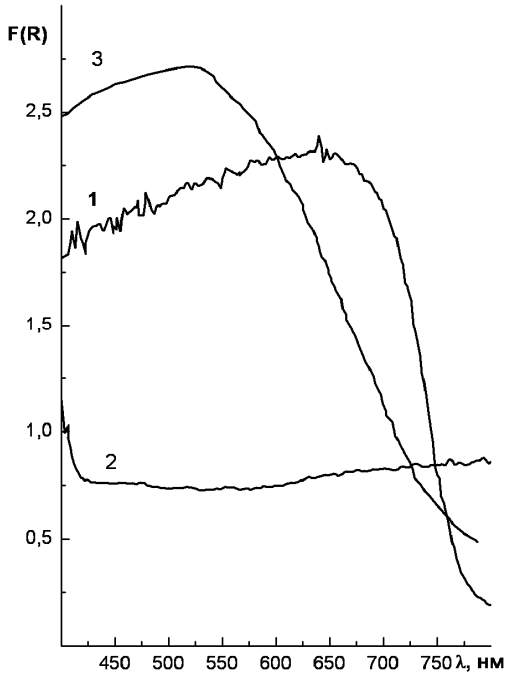

Рис. 1. Спектри дифузного відбиття зразків системи Sb_2S_3–Ge: 1 – Sb_2S_3; 2 – Ge; 3 – Sb_2S_3 - Ge (після прожарювання).

тягнеться до довжини хвиль понад 800 нм. Натомість смуга поглинання у германію (рис. 1, крива 2) займає широку область – від УФ до ближнього ІЧ (1700 нм) діапазону спектру. Вказані значення короткохвильових меж областей оптичної прозорості задовільно збігаються із даними про ширину забороненої зони (E_g) Sb_2S_3 та Ge, що становлять, відповідно, 1,64 [4] та 0,81 [7] еВ.

ІЧ спектр пропускання Sb_2S_3 у високочастотному (4000 - 1500 $см^{-1}$) діапазоні (рис. 2, крива 1) містить розмиті смуги з мінімумами при 3440, 1610 та 1070 $см^{-1}$, обумовлені, відповідно, валентними та деформаційними коливаннями зв'язків у молекулах H_2O, а також валентними коливаннями зв'язків Si–O за рахунок домішок. У низькочастотному (довгохвильовому) діапазоні (400 – 200 $см^{-1}$) спостерігається смуга, що відповідає, вочевидь, валентним коливанням зв'язків Sb=S та Sb–S–Sb і складається з 3-х чітких піків (табл. 1). ІЧ спектр германію (рис 2, крива 2) у високочастотному діапазоні містить аналогічні до Sb_2S_3 смуги. Наявна при 560 $см^1$ смуга, скоріш за усе, відповідає валентним коливанням зв'язків Ge–O завдяки домішці GeO, що ймовірно утворюється на поверхні дрібних часток германію. Смуг, характерних власне для зв'язків Ge-Ge, на ІЧ спектрі германію не виявлено.

II. Результати експерименту та їх обговорення

За фазовим складом зразок еквімолярного складу системи Sb_2S_3–Ge після термообробки є рентгеноаморфним. Таблетка при цьому сильно

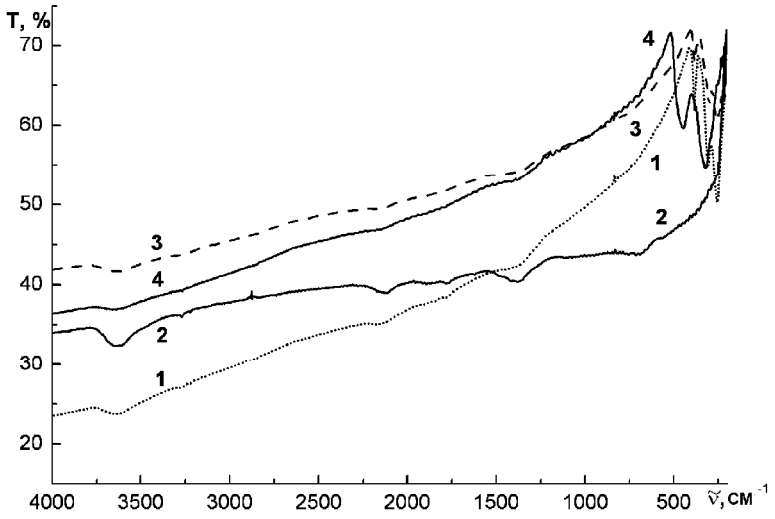

Рис. 2. ІЧ спектри пропускання зразків системи Sb_2S_3–Ge: 1 – Sb_2S_3; 2 – Ge; 3 – Sb_2S_3–Ge (шихта); 4 – Sb_2S_3–Ge (після прожарювання)

Таблиця 1

Положення піків у смугах поглинання зразків системи Sb_2S_3–Ge

Зразок	Хвильове число, $см^{-1}$									
	$\tilde{\nu}_{max}$	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$\tilde{\nu}_6$	$\tilde{\nu}_7$	$\tilde{\nu}_8$	$\tilde{\nu}_9$
Sb_2S_3	356,5	**337,1**			**278,2**		**241,9**			205,2
Ge		568,9								
Sb_2S_3-Ge, механічна суміш	353,5	**336,7**			**275,2**		**243,0**	219,0	210,9	207,1
Sb_2S_3-Ge, прожарений при 400°C	437,8	**382,9**	320,4*	296,3*	**291,0**	263,2*		218,6	211,0	207,2
Примітка: *– плече. Напівжирним шрифтом виділено головні піки										

деформувалася, що вказує на склоподібний (можливо, з певного часткою нанорозмірних кристалів) характер композиту. Цей факт свідчить про суттєву взаємодію між компонентами системи й узгоджується з даними [10] про наявність досить широкої області склування у системі Sb–S–Ge.

Наявність взаємодії між компонентами системи підтверджується даними спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та ІЧ спектроскопії пропускання. Так, спостерігається суттєвий гіпсохромний зсув смуги поглинання СДВ прожареного зразка системи (рис. 1, крива 3): точка максимуму зсувається до 530 нм, тобто більш ніж на 100 нм порівняно зі Sb_2S_3, причому відбувається абсолютне зростання поглинання (тобто F(R)), певно, через зниження дзеркального (френелівського) відбиття. Точка перегину при 680 нм відповідає значенню E_g у 1,82 еВ, тобто майже на 0,2 еВ є більшою за таку для Sb_2S_3 (не кажучи вже про Ge). Таке суттєве негативне відхилення E_g від значень для обох компонентів має місце саме при хімічній взаємодії. Ще суттєвіші зміни спостерігаються в ІЧ спектрах зразків системи. Вже для механічної (дрібнодисперсної) суміші має місце різке зниження інтенсивності піків у смугах поглинання, властивих Sb_2S_3; натомість увесь спектр стає значно більш пологим порівняно як із Sb_2S_3, так і з Ge (рис. 2, крива 3). Після термообробки як вигляд ІЧ спектра (рис. 2, крива 4), так і положення смуг поглинання (табл. 1) кардинально змінюються. Замість трьох гострих піків у смузі поглинання виникають дві досить розмиті, слабко структуровані смуги, перша з яких є зсунутою у високочастотний діапазон порівняно з такою для сульфіду стибію.

Взаємодія між компонентами системи, скоріш за усе, відбувається за схемою:

$$Sb_2S_3 + Ge \leftrightarrow 2SbS + GeS, \qquad (3)$$

Як зазначено вище, сполука SbS за звичайних умов є нестійкою й диспропорціонує на сульфід стибію та Sb. Завдяки високій леткості, вона є основною формою існування сульфіду стибію у газуватій фазі [4]. Очевидно, її утворенням у розтопленому стані пояснюється вельми висока розчинність металевого стибію в Sb_2S_3, що дало змогу оцінити термодинамічні параметри SbS, зокрема, ентальпію утворення, $\Delta H_T^o \approx$ -27 кДж/моль. [11]. Термодинамічні розрахунки наведеної вище реакції (3), які базуються на різних значеннях ΔH_{298}^o залежно від стану Sb_2S_3 (кристалічний або аморфний), дають значення від 0 до + 30 кДж/моль, що свідчить про неповноту її перебігу. Очевидно

склування, що має місце у системі, сприяє реакції. Можливе утворення твердих розчинів GeS у SbS через гіпотетичну ізоморфність структур має також відігравати стабілізуючу роль у системі. Враховуючи, що значення E_g для GeS – 2,4 еВ [4] є більшим за таке для Sb_2S_3, а для системи Sb_2S_3–Ge становить біля 1,8 еВ, можна вважати цей факт додатковим підтвердженням зазначеної вище взаємодії між компонентами. Остання має відігравати значну роль у процесах випаровування та конденсації у вакуумі, враховуючи високу леткість обох продуктів (SbS та GeS) [4].

При розгляді ІЧ спектра прожареного зразка системи Sb_2S_3-Ge (рис. 2, крива 4, табл. 1), крім уширення смуг, стає помітним зсув ν_1 у високочастотний діапазон. За літературними даними [12], його положення нібито відповідає валентним коливанням зв'язків Ge-S у GeS_2 (утворення якого у системі є малоймовірним). Натомість положення смуги ν_2 задовільно узгоджується з даними ІЧ спектроскопії для кристалічного GeS [13]. Щодо сполуки SbS з відносно слабкими зв'язками Sb–S, смуга її валентних коливань є зсунутою, найімовірніше, до діапазону поблизу 200 $см^{-1}$ (через що вона є маловиразною). Отже, природу високочастотної смуги (ν_1) можна зрозуміти, якщо взяти до уваги дані тих же авторів [13] щодо суттєвого гіпсохромного зсуву смуги поглинання GeS при переході у аморфний стан. Це явище пов'язано з різким зменшенням координаційного числа Ge з 8-ми до 4-х у структурі GeS і відповідним значним скороченням зв'язків Ge–S. Таким чином, скоріш за усе, композит системи Sb_2S_3 0- Ge складається з кристалічних фаз SbS та GeS й

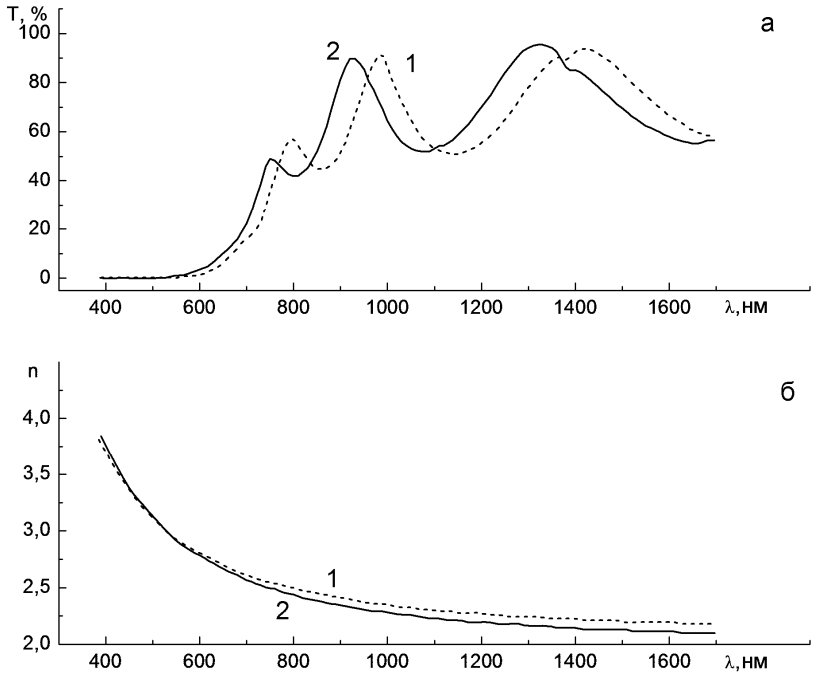

Рис. 3. Криві пропускання (а) й дисперсії (б) покриттів, одержаних зі зразків системи Sb_2S_3–Ge: 1 – Sb_2S_3–Ge, холодна підкладка; 2 – Sb_2S_3–Ge, нагріта (140°C) підкладка

Таблиця 2

Оптичні й експлуатаційні параметри покриттів, одержаних зі зразків системи Sb_2S_3–Ge

Зразок	Фізична товщина	Показник заломлення, n (λ = 550 нм)	Коефіцієнт розсіювання (λ = 630 нм), %	Неодно-рідність, %	Механічна міцність, обертів (група)
Sb_2S_3	–	3,0 [1]	–	–	1000 (4)
Sb_2S_3 – Ge, холодна підкладка	515	2,80	0,025	-1,63	2000 (2)
Sb_2S_3 – Ge, нагріта (140°C) підкладка	631	2,78	0,026	1,99	4000-4500 (0)

аморфної компоненти на основі GeS.

Як зазначалося вище, утворення летких продуктів SbS та GeS (теплота випаровування останнього становить 68,3 кДж/моль [4]) з достатньо слабколеткої сполуки Sb_2S_3 (теплота випаровування 90,3 кДж/моль [4]) має сприяти зниженню $T_{ум.}$ для композиту порівняно зі Sb_2S_3 й, звісно, Ge. Зниження технологічної температури при випаровуванні у вакуумі, в свою чергу, має зменшити здатність матеріалу системи реагувати з матеріалом випарника (див. рівняння (1)). Тим більше, при цьому утворюються, скоріш за усе, слабколеткі продукти – Sb та Ge, які блокують у подальшому поверхню випарника. Все зазначене має сприяти покращенню властивостей покриття.

Дійсно, як випливає з табл. 2, покриття, нанесене зі зразка Sb_2S_3–Ge на холодну підкладку, має значно більшу механічну міцність порівняно зі стандартом (Sb_2S_3). Підігрів підкладки дозволяє додатково підвищити зазначену характеристику без суттєвої зміни оптичних параметрів (щоправда при цьому суттєво змінюється неоднорідність показника заломлення аж до зміни знака на протилежний). Причина цього явища є поки що незрозумілою. Можливо, воно пов’язане зі вторинним випаровуванням (відбиттям) найбільш леткого компоненту, SbS, з підкладки. Значне ж покращення механічної міцності покриття, можливе, обумовлено диспропорціонуванням компонентів з утворенням наночасток Ge у склоподібній матриці.

Інтерференційна картина (криві пропускання) тонкоплівкових покриттів, одержаних зі зразків системи Sb_2S_3–Ge на підкладці з кварцу (рис. 3,а), є дуже схожою за виглядом. Певна розтягненість кривої для покриття на холодній підкладці, очевидно, викликана її меншою товщиною (табл. 2), у той час як дещо більша амплітуда свідчить про трохи вищий показник заломлення. Значення E_g покриттів, оцінене з кривих пропускання (~ 1,9 еВ), є суттєво вищим за таке для вихідних матеріалів (Sb_2S_3, Sb_2S_3–Ge). Натомість криві дисперсії (залежності показника заломлення від довжини хвилі) для обох покриттів (рис. 3,б) є майже цілком ідентичними (крива для холодній підкладці розташована дещо вище), що пов'язано з близькістю покриттів за складом.

Дійсно, їхні оптичні властивості – показник заломлення та коефіцієнт розсіювання – є дуже близькими один до одного (табл. 2). Натомість суттєво відмінною є неоднорідність покриттів (градієнт показника заломлення) за товщиною й механічна міцність: так, за останнім параметром покриття потрапляють навіть у різні за номенклатурою групи (2 та 0, тобто покриття, нанесене на холодну підкладку, є не вельми міцним, а друге, на нагрітій підкладці відноситься до категорії надтривких). Виходячи з усього, перше з них у приповерхневому шарі збагачене на Sb_2S_3, а друге, навпаки, – на GeS, що й призводить до повної зміни експлуатаційних характеристик. У будь-якому випадку, обидва покриття суттєво переважають за механічною міцністю традиційний матеріал Sb_2S_3 (табл. 2), хоча й дещо поступаються йому за значенням показника заломлення. Таким чином, уведення добавки Ge до Sb_2S_3 суттєво поліпшує параметри (особливо механічну міцність) покриття.

Висновки

1. При взаємодії між Sb_2S_3 та германієм у стехіометричному співвідношенні утворюється система, що складається з рентгеноаморфних складових (склоподібної та наноструктурної)

2. Як короткохвильова, так й довгохвильова межі оптичної прозорості зсуваються у короткохвильовий діапазон порівняно з Sb_2S_3, що є відображенням утворення зв’язків Ge–S з різним типом координації.

3. Тонкоплівкове покриття, одержане термічним випаровуванням зразка системи Sb_2S_3–Ge еквімолярного складу, відзначається значно вищою механічною міцністю (група 0) порівняно з таким зі Sb_2S_3 (група нижча за 3) та високою оптичною прозорістю (коефіцієнт розсіювання 0,02 - 0,03 %).

[1] И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах и др. Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова, Справочник технолога-оптика (Машиностроение, Ленинград, 1983).

[2] М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. Под ред. М.А. Окатова, Справочник технолога-оптика, 2-е изд., перераб. и доп. (СПб.: Политехника, 2004).

[3] Г.А. Абильсиитов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др.,Технологические лазеры. Справочник. Под общ. ред. Г.А. Абильсиитова (Машиностроение, Москва, 1991).

[4] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова, Сульфиды (Металлургия, Москва, 1972).

[5] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, І.Р. Магунов, О.В. Мозкова, В.П. Соболь, Н.М. Бєлявіна, Фізика іхімія твердого тіла 12(2), 433 (2011).

[6] В.Ф. Зінченко, В.Е. Чигринов, О.В. Мозкова, І.Р. Магунов, Є.В. Тімухін, Л.В. Садковська, Фізика і хімія твердого тіла 13 (3) сс.785-789 (2012).

[7] Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс, Нанотехнологии. Издание 4-е, исправленное и дополненное (Техносфера, Москва, 2009).

[8] V.F. Zinchenko, V.P. Sobol’, O.V. Sviridova, Phys. Chem. Solid State 13(1), 197 (2012).

[9] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболь, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна, Фізика і хімія твердого тіла 2(3), 351 (2001).

[10] Д.И. Блецкан, Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе (Виданивцтво Закарпаття, Ужгород, 2004).

[11] А.А. Великанов, Г.М. Загоровский, В.Ф. Зинченко, О.Н. Мустяца, Научные сообщения IV Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, III. Исследования шлаковых расплавов, 106 (1980).
[12] Э.Н. Юрченко, Г.Н. Кустова, С.С. Бацанов, (Наука, Новосибирск, 1981).
[13] В.П. Захаров, В.С. Герасименко, Труды Шестой межд. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Структура и свойства некристаллических полупроводников (Наука, Ленинград, 1976), с. 132.

V.F. Zinchenko[1], V.E. Chygrynov[2], O.V. Mozkova[2], I.R. Magunov[1], I.V. Stoyanova[1]

Interaction and Optical Properties of Specimens in Sb_2S_3 - Ge System

[1]*A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net*
[2]*Central Design Office "Arsenal", 8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine,e-mail: borisgor@i.com.ua*

General character of interaction of Sb_2S_3 with elemental Germanium resulting in formation of the glass - manocrystal composite is established. Sufficient shift of the borders of optical transparency domain of the composite compared to Sb_2S_3 is explained from the positions of arising Ge–S bonds with different coordination types. Thin-film coating obtained from the composite has high optical and operational parameters.

Keywords: composite, metal sulfide, Germanium, optical properties, thermal evaporation, thin-film coating.