

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ И СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА ОСНОВНОСТИ–КИСЛОТНОСТИ

© 2012 г. В. Ф. Зинченко*, доктор хим. наук; Е. В. Тимухин*, канд. хим. наук; В. П. Соболев**;
О. В. Мозговая**; Г. И. Кочерба***

* Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, Украина

** Предприятие специального приборостроения “Арсенал”, Киев, Украина

*** Совместное научно-производственное предприятие “Новые материалы и технологии”, Одесса, Украина

E-mail: vfzinchenko@ukr.net, borisgor@i.com.ua, nmt@paco.net

Рассмотрены важнейшие термические характеристики пленкообразующих материалов для интерференционной оптики. Показана важность соотношения основных и кислотных свойств соединения для оптимизации состава материала. Для оценки указанных факторов предложены подходы, базирующиеся на структурно-размерных параметрах ионов и термодинамических характеристиках соединений. Установлены общие закономерности изменения основности–кислотности при катионной и анионной замене в ряду соединений, а также их влияния на стехиометрию соединения при термообработке в различных условиях. Показаны два принципиально различных подхода к решению вопроса стабилизации состава материала, основанные на легирующих добавках и создании сложных соединений со сбалансированными основными и кислотными свойствами. Приведены примеры наиболее удачных разработок на основе указанных подходов. Рассмотрены некоторые структурно-кинетические аспекты нанесения пленок, связанные с кислотно-основными свойствами пленкообразующих материалов.

Ключевые слова: пленкообразующий материал, тонкослойные покрытия, оптика, основность–кислотность, фториды, оксиды и халькогениды металлов.

Коды OCIS: 310.1620

Поступила в редакцию 15.11.2011

Как известно [1, 2], интерференционная оптика базируется на структурах из последовательно нанесенных, чередующихся тонких слоев веществ, существенно различающихся показателями преломления (n_1 , n_2). Чаще всего применяют просветляющие и отражающие многослойные покрытия, в которых соблюдается критерий $n_1 \approx n_2^2$. При этом толщины слоев подбираются соответствующим образом. Материалы для нанесения покрытий (чаще всего термическим испарением в вакууме, магнетронным напылением и многими другими способами) часто называют пленкообразующими материалами (ПОМ) [1–4]. К ним относятся простые вещества (металлы, Si, Ge), фториды, оксиды, халькогениды и некоторые другие соединения металлов [1–6].

При нанесении покрытий способом термического испарения ПОМ в вакууме (резистивный, электронно-лучевой варианты, лазерная абляция) важное значение приобретают их термические характеристики, в частности, их температуры плавления, кипения (возгонки), а также так называемая условная температура ($T_{\text{усл}} = T_P \approx 1 \text{ Па}$). В табл. 1 эти характеристики приведены для большинства используемых ныне ПОМ (фторидов, оксидов, халькогенидов). Следует отметить, что в силу термической нестабильности не приведены данные о температурах кипения некоторых ПОМ (в основном оксидов), которые лежат в пределах 1200–2500 К для фторидов, 1800–5600 К для оксидов и 1400–2000 К для халькогенидов металлов. Если рассмотреть изменение этой величи-

Таблица 1. Термические характеристики и параметры основности–кислотности важнейших ПОМ

Формула ПОМ	Температура, К			$\Delta S_{\text{кип}}$, Дж/моль К	$O_{\text{M-A}}$	$\chi_{\text{эф}}$
	плавления	кипения	$T_{\text{усл}}$ ($P = 1 \text{ Па}$)			
LiF	1121	1949	1082	75	0,553	1,49
NaF	1270	1973	1116	90	0,915	1,23
MgF ₂	1563	2543	1439	108	0,253	2,01
CaF ₂	1692	2803	1583	109	0,550	1,58
SrF ₂	1673	2733	1618	119	0,680	
BaF ₂	1593	2533	1449	106	0,841	1,35
AlF ₃	—	1552*	1033	175	0,104	2,45
ScF ₃	1825	1880*	1316	197	0,228	—
YF ₃	1428	—	1505	—	—	—
LaF ₃	1682	2603	1513	—	0,421	—
CeF ₃	1703	2453	1466	112	—	—
NdF ₃	1650	2573	1466	118	—	—
DyF ₃	1430	2473	1499	119	—	—
ErF ₃	1419	2503	1540	125	—	—
LuF ₃	1457	2473	1483	—	0,314	—
PbF ₂	1095	1566	879	102	0,644	1,93
ZrF ₄	1183(P)	1179*	809	221*	—	—
HfF ₄	1298(P)	1247*	843	181*	—	2,68
ThF ₄	1383	1953	1205	138	—	—
MgO	2913	3873	1973	—	0,395	1,42
CaO	2887	3123	—	—	0,699	1,07
Al ₂ O ₃	2319	3253	2323	—	0,145	1,76
Sc ₂ O ₃	2676	—	2673	—	0,257	—
Y ₂ O ₃	2649	4573	2573	—	—	—
La ₂ O ₃	2533	4473	2148	—	0,458	1,32
Nd ₂ O ₃	2556	4033	2273	—	—	1,35
Dy ₂ O ₃	2501	4173	2403	—	—	—
Er ₂ O ₃	2617	4193	2465	—	—	—
Lu ₂ O ₃	2700	4253	2303	—	0,338	—
SiO ₂	1986	3223	2273	—	0,024	2,27
PbO	1155	1808	1013	126	0,509	1,35
TiO ₂	2048	3273	2273	—	0,119	2,05
ZrO ₂	2993	4573	2683	—	—	—
HfO ₂	3084	5673	2573	—	0,233	—
CeO ₂	2973	—	2098	—	—	1,60
Nb ₂ O ₅	1785	—	2073	—	—	2,09
Ta ₂ O ₅	2153	—	2273	—	—	—
WO ₃	1746	1943	933	—	—	2,38
ZnO	2248(P)	1998*	1483	—	—	1,59
ZnS	2123(P)	1938*	1101	—	0,117	2,18
ZnSe	1799(P)	—	1061	—	—	—
ZnTe	1573	—	982	—	—	—
Tl ₂ S	721	1450	993	110	—	1,69
PbS	1387	1554	932	—	—	—
PbSe	1338	—	920	—	—	—
PbTe	1177	1491	904	—	—	—
Gd ₂ S ₃	2158	—	—	—	0,188	—
Sb ₂ S ₃	833	1433	750	—	—	2,47

Примечание. * – процесс сублимации.

ны для одной группы ПОМ, например оксидов четырехвалентных элементов, то в ряду SiO_2 – TiO_2 – ZrO_2 – HfO_2 , т. е. по мере уменьшения кислотных свойств и приближения к амфотерным, температуры кипения (и плавления) существенно возрастают. То же происходит в ряду WO_3 – Ta_2O_5 – HfO_2 для оксидов элементов VI периода. Однако в случае дальнейшего усиления основности при переходе к оксидам лантаноидов (La_2O_3 и др.) наблюдается снижение температуры кипения. Максимальными температурами кипения среди фторидных ПОМ обладают фториды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и лантаноидов, в то же время для фторидов щелочных и четырехвалентных металлов они заметно ниже.

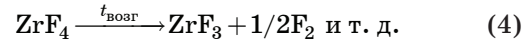
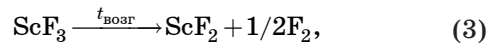
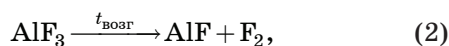
Условная температура, как правило, ближе по значениям к температуре плавления ПОМ. Если $T_{\text{усл}} < T_{\text{пл}}$, то нанесение покрытия проводится в режиме сублимации, если наоборот – в режиме испарения расплава ПОМ. Этот факт предопределяет применение преимущественно резистивного варианта в случае фторидов и халькогенидов металлов и электронно-лучевой вариант – для оксидов (хотя, в принципе, возможно применение обоих вариантов).

Авторами статьи установлены интересные закономерности, касающиеся энтропии кипения (сублимации), т. е.

$$\Delta S_{\text{кип}}^{\circ} = \Delta H_{\text{кип}}^{\circ} / T_{\text{кип}}. \quad (1)$$

Они, в основном, касаются фторидов, для которых достаточно надежно установлены не только $T_{\text{кип}}$, но $\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}$. Этот параметр, отражающий степень разупорядочения вещества при переходе в газообразное состояние, очевидно, может служить и критерием конгруэнтности (инконгруэнтности) процесса испарения, т. е. соответствия состава пара составу исходного ПОМ. Действительно, установлено, что фториды щелочных металлов при испарении образуют не только молекулы MF, но и структуры типа двойников $(\text{MF})_2$, тройников $(\text{MF})_3$ и т. д. В связи с этим значения $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}$ несколько ниже, чем для фторидов ЩЗМ (Mg–Ba), а также PbF_2 , для которых такие структуры практически отсутствуют.

При переходе к фторидам трех- и, далее, четырехвалентных металлов значения $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}$ существенно возрастают (в ряду MgF_2 – AlF_3 – ScF_3 – ZrF_4), что является отражением частичной деструкции при испарении



Интересным является тот факт, что при возрастании стабильности основного валентного состояния элемента при переходе от Sc к La или от Zr к Hf значения $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}$ их фторидов заметно уменьшаются (табл. 1).

Таким образом, вопрос выбора того или иного ПОМ, а также оптимизации его состава с целью достижения необходимых параметров в покрытии тесным образом связан с таким фактором соединения, как его катионный и анионный состав, или, иначе, его кислотно-основными свойствами. Конечно, этим не исчерпывается проблема, поскольку необходимо прогнозировать свойства вещества в исходном (поликристаллическом), парообразном и конденсированном на подложке состояниях.

В связи с этим большое значение приобретает определение параметров основности (кислотности) веществ. Оценке кислотно-основных свойств соединений (почти исключительно оксидных) посвящено достаточно большое число работ [7–11]. Это, прежде всего, работы по оценке оксокислотности (т. е. определению концентрации ионов O^{2-}) в шлаковых либо солевых расплавах. Значительное внимание уделено оценке кислотности катионов на основе представлений о плотности заряда поверхности катиона-ионного потенциала, а также усредненной (выравненной) электроотрицательности.

В то же время универсальной теории основности–кислотности всех веществ (с преимущественно ионным типом химической связи, т. е. не только оксидов, но и фторидов, халькогенидов, хлоридов и др.) до настоящего времени не создано.

В более ранней работе авторов настоящей статьи [12] для оценки свойств ПОМ, а также прогнозирования их способности к взаимодействию с образованием соединений более сложной структуры либо реакциям двойного ионного обмена предложен критерий основности, который базируется на размерно-зарядовых параметрах составляющих соединения ионов

$$O_{\text{M-A}} = I_{\text{M-A}} \frac{z_A r_M^2}{z_M r_A^2}, \quad (5)$$

где z_A (z_M) – относительные заряды аниона (катиона), r_A (r_M) – эффективный радиус аниона (катиона), $I_{\text{M-A}}$ – ионность связи. При этом

следует учитывать зависимость радиусов ионов от координационного числа. Оценка ионности связей проводилась на основе известного критерия Полинга также с учетом последнего фактора. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, наиболее высокими значениями O_{M-A} обладают оксиды наиболее активных металлов с невысокой валентностью (не выше трех). В случае фторидов и сульфидов металлов основность заметно ниже. Некоторым исключением могут служить соединения свинца, у которых соотношение обратное, т. е. $O_{Pb-F} > O_{Pb-O}$ за счет резкого падения ионности связей в PbO по сравнению с PbF_2 . При повышении заряда катиона в соединении и соответствующем уменьшении его эффективного радиуса, а также уменьшении ионности связи (при переходе от соединений активных металлов к менее активным) также наблюдается снижение основности.

Альтернативным подходом к оценке кислотно-основных свойств соединений (без учета в них типа связи) может служить расчет электроотрицательности (точнее, ее аналога, т. е. эффективной величины $\chi_{эф}$) из термодинамических данных, т. е. энтальпий образования сложных соединений из бинарных аналогично тому, как это было сделано Полингом для электроотрицательности элементов. Для этого выбирается реперное вещество – оксид с ярко выраженными кислотными свойствами (например, SO_3), для соединений которого (т. е. сульфатов металлов) имеются достаточно надежные термодинамические данные (т. е. энтальпия образования ΔH_{298}°). Из них рассчитывается энтальпия образования сложного соединения из двух простых

$$\Delta H_{f,298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \sum (v_i H_{298,i}^\circ), \quad (6)$$

где $\Delta H_{298,i}^\circ$ – энтальпии образования бинарных соединений, v_i – стехиометрические коэффициенты. Затем проводится нормирование $\Delta H_{f,298}^\circ$ на ион, который участвует в передаче от одного бинарного соединения к другому (O^{2-} , S^{2-} либо $2F^-$) и перевод значения энтальпии (по традиции Полинга) в эВ путем деления на 96485. Далее записываем согласно Полингу

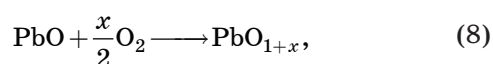
$$\Delta H_{f,298}^\circ (\text{эВ}) = (\chi_{эф, SO_3} - \chi_{эф, i})^2. \quad (7)$$

Приписав $\chi_{эф, SO_3}$ некоторое значение, например 3,0, рассчитываем значения $\chi_{эф, i}$. Поскольку за точку отсчета был взят оксид с наиболее высокой кислотностью, рассчитанные значения $\chi_{эф, i}$ могут служить мерой кислотности

соединений (подобно тому, как χ_i по Полингу служит мерой неметалличности свойств элементов). Действительно, как следует из табл. 1, наблюдается (у тех соединений, для которых рассчитаны значения параметров основности и кислотности) качественная корреляция (антибатность) в изменении величин O_{M-A} и $\chi_{эф}$. Так среди оксидных ПОМ наибольшими значениями $\chi_{эф}$ обладает WO_3 , а наименьшими – La_2O_3 (наименее употребляемые из ПОМ), в то время как HfO_2 и Al_2O_3 – амфотерные оксиды с промежуточными значениями $\chi_{эф}$ – являются наиболее часто применяемыми в качестве ПОМ.

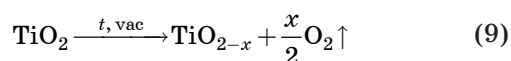
Значения $\chi_{эф}$ сульфидных и фторидных ПОМ заметно (примерно на 0,5–0,6 единиц) выше по сравнению со значениями для оксидов тех же металлов, т. е. они существенно кислотнее по сравнению с оксидными ПОМ. Неудивительно, что те же промежуточные значения $\chi_{эф}$ (1,8–2,1) приходятся на фториды магния и кальция, которые достаточно широко используются в качестве ПОМ, в то время как с применением AlF_3 и HfF_4 , обладающих высокой кислотностью, имеются проблемы.

Кислотно-основные свойства ПОМ сказываются на их эксплуатационных характеристиках и свойствах получаемых из них покрытий. Дело в том, что все соединения как бы “стремятся” максимально сбалансировать свои основные и кислотные свойства, в том числе и путем изменения своего состава. Так оксид свинца PbO, обладающий довольно высокой основностью, при хранении на воздухе частично окисляется



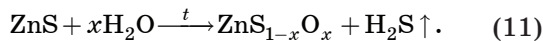
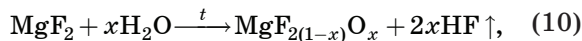
что обусловлено меньшей основностью PbO_2 ($r_{Pb^{2+}} = 0,133$ нм, $r_{Pb^{4+}} = 0,092$ нм).

Еще более серьезные проблемы возникают при использовании оксидных ПОМ с выраженными кислотными свойствами, в частности TiO_2 . При термообработке, в том числе при испарении в вакууме, происходит частичное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} по схеме



с уменьшением кислотности оксида ($r_{Ti^{4+}} = 0,056$ нм, $r_{Ti^{3+}} = 0,081$ нм). Это неизбежно приводит к возникновению электронных дефектов, а в покрытии – к резкому повышению его оптического поглощения.

Что касается фторидных и халькогенидных ПОМ, то в этом случае возникает другая проблема, связанная с процессами гидролиза при хранении и термообработке в атмосфере, всегда содержащей пары воды (даже в крайне низких количествах). Поскольку оксиды обладают наибольшей основностью, фториды и халькогениды с преимущественно кислотными свойствами подвергаются гидролизу с частичным замещением ионов F^- либо X^{z-} (X^{z-} – халькогенид-ион) на O^{2-} по схемам

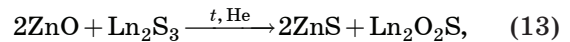


При этом происходит повышение основности ПОМ и, как следствие, стабилизация его состава. Аналогичный процесс наблюдается и в случае PbF_2 , обладающего достаточно высокой основностью. Однако, поскольку основность PbO в этом случае ниже, чем у PbF_2 , стабилизация его состава с частичным замещением $F^- \rightarrow O^{2-}$ сопряжена с некоторым усилением кислотности.

К сожалению, оксидные примеси во фторидных и халькогенидных ПОМ отрицательно сказываются на свойствах последних: нарушается технологичность процесса испарения в вакууме, снижается качество наносимых покрытий из-за испарения оксидных примесей либо продуктов их взаимодействия с материалом испарителя. О серьезности проблемы оксидных примесей во фторидных и халькогенидных ПОМ в последнее время начали говорить как научные работники, так и производственники. Указанные недостатки ПОМ, связанные с несбалансированностью их кислотно-основных свойств, в принципе устранимы двумя способами – это введение легирующих добавок в базовый ПОМ и коренное преобразование ПОМ вплоть до создания нового материала.

Рассмотрим эти подходы и результаты их использования на конкретных примерах. Общеизвестным является факт широкого применения “оптической пары” ПОМ–фторид магния ($n = 1,38$) и сульфида цинка ($n = 2,30$) в интерференционных покрытиях различного назначения. Их общим недостатком является наличие оксидных примесей – от десятых долей до единиц процента. В работах авторов статей [13–16] в качестве добавок к MgF_2 использованы фториды лантаноидов (LaF_3 , NdF_3 , LuF_3) и ScF_3 , а к ZnS – сульфиды лантаноидов (Sm_2S_3 , Gd_2S_3 , Dy_2S_3). Как было установлено,

сущность воздействия добавок заключается в их обменной твердофазной реакции с оксидными примесями по кислотно-основному механизму



где Ln – лантаноиды (либо Sc). Протеканию этих реакций способствуют повышенная температура, инертная (с крайне низким давлением паров воды) атмосфера, а также образование прочных соединений типа оксофторидов (оксосульфидов). Именно последние служат малоактивной формой, в которую связываются ионы O^{2-} ; более того, даже в случае их взаимодействия с материалом испарителя (лодочки) образуются малолетучие продукты, не загрязняющие покрытие.

Применение легирующих добавок к ПОМ кардинально изменяет как сам исходный материал, так и получаемые из него тонкопленочные покрытия, намного улучшая их оптические (прозрачность) и особенно эксплуатационные (механическая прочность и климатическая стойкость) свойства (табл. 2).

Не исключено, что легирующие добавки, помимо связывания оксидной примеси, оказывают еще стабилизирующее стехиометрию действие. Кроме того, не стоит сбрасывать со счетов появление в покрытии рентгеноаморфной компоненты, подтверждением чего является наличие выраженных (особенно в малоугловом диапазоне) гало на дифрактограммах тонкопленочных покрытий на стекле (рис. 1). Природа рентгеноаморфной составляющей и ее влияние на свойства (в частности оптические) покрытий будут обсуждены ниже.

Второй вариант достижения сбалансированности основных и кислотных свойств заключается в конструировании нового ПОМ в форме сложного соединения (фторида, оксида, сульфида) из бинарных соединений, каждое из которых характеризуется преобладанием либо основных, либо кислотных свойств. Одним из наиболее удачных исторических примеров такого рода конструирования является криолит Na_3AlF_6 – сложный фторид, давно уже ставший в один ряд с традиционными бинарными фторидами металлов [1]. Его компоненты NaF и AlF_3 обладают преимущественно основными (NaF) и кислотными (AlF_3) свойствами. Из-за этого они гигроскопичны (особенно AlF_3) и имеют весьма значительную растворимость.

Таблица 2. Состав ПОМ с легирующими добавками и свойства полученных покрытий в сопоставлении со стандартными материалами

Химический состав	Тип образца	Фазовый состав	Свойства покрытий		
			показатель преломления	коэффициент рассеяния, %	механическая прочность, об./группа
MgF ₂	исходный ПОМ	MgF ₂	1,38	0,06	2500/1
	остаток	MgF ₂			
	покрытие	MgF ₂			
MgF ₂ -ScF ₃	исходный ПОМ	MgF ₂ , ScF ₃ , ScOF	1,40	0,03	17000/0
	остаток	MgF ₂ , Sc ₂ O ₃			
	покрытие	MgF ₂			
MgF ₂ -LuF ₃	исходный ПОМ	MgF ₂ , LuF ₃ , LuOF	1,43	0,05	16000/0
	остаток	MgF ₂ , LuOF			
	покрытие	MgF ₂ , p/a*			
ZnS	исходный ПОМ	ZnS(α + β)	2,30	0,2	2600/1
	остаток	ZnS(α + β)			
	покрытие	ZnS(α)*			
ZnS-Gd ₂ S ₃	исходный ПОМ	ZnS(β)*, Gd ₂ S ₃ , Gd ₂ O ₂ S	2,38	0,05	22000/0
	остаток	ZnS(α + β), Gd ₂ S ₃ , Gd ₂ O ₂ S			
	покрытие	ZnS(α), p/a			

Примечание. *p/a – рентгеноаморфная компонента, α – ZnS – сфалерит, β – ZnS – вюрцит.

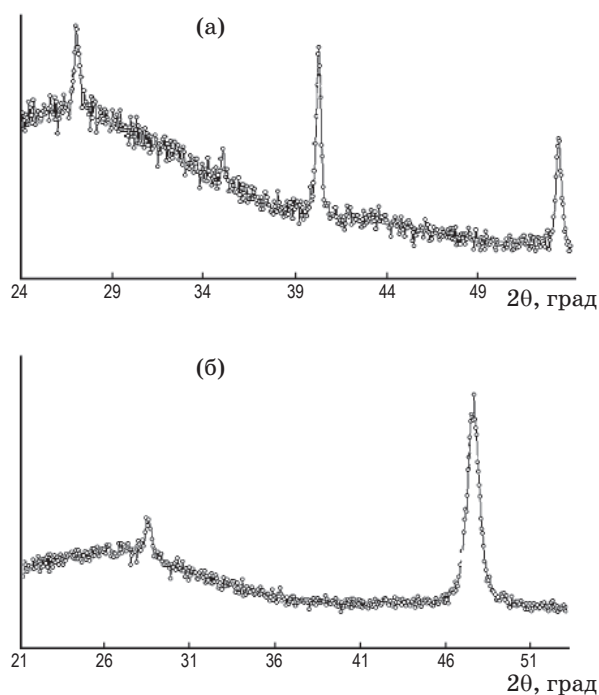


Рис. 1. Фрагменты дифракционных спектров тонкопленочных покрытий, полученных из ПОМ с легирующими добавками MgF₂-LuF₃ (а) и ZnS-Gd₂S₃ (б).

Все эти недостатки устраняются в сложном фториде натрия и алюминия, кроме, пожалуй, некоторого различия в летучести компонентов, что обуславливает заметную инконгруэнтность процесса испарения.

Проблема создания новых ПОМ на основе сложных соединений детально рассмотрена в обзоре [4], в котором приведены данные о преимущественно сложных оксидах и халькогенидах металлов. Из них заслуживает внимание ПОМ Sm₂Ti₂O₇, составленный из “основного” Sm₂O₃ и “кислотного” TiO₂ с близкими T_{усл.} Благодаря сбалансированности основных и кислотных свойств сложный оксид в покрытии проявляет исключительно высокую прозрачность (коэффициент рассеяния 0,04% по сравнению с 0,17% для покрытия из TiO₂) и механическую прочность (группа 0) [17]. В этом случае также не следует исключать доокисляющую роль Sm₂O₃ и действия структурного фактора (рентгеноаморфность) покрытия.

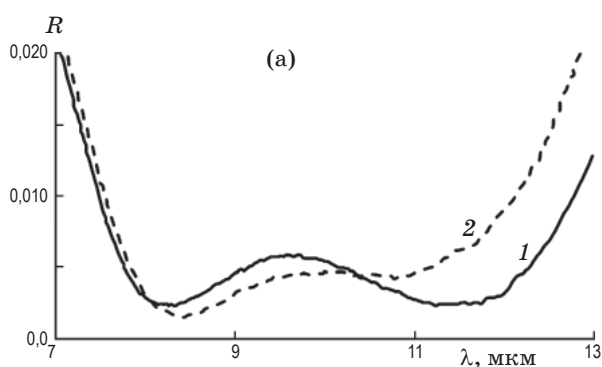
Из сложнофторидных ПОМ, разработанных в последние годы, следует отметить BaY₂F₈

[14], BaMgF_4 [18], PbHfF_6 и некоторые др. В обоих случаях компонентами служат BaF_2 , PbF_2 с весьма высокой основностью (особенно BaF_2) и YF_3 , MgF_2 и HfF_4 , обладающие достаточно высокой кислотностью (особенно HfF_4). Главной проблемой в этом случае является конгруэнтность испарения, которой почти идеально отвечает система $\text{BaF}_2\text{--MgF}_2$ благодаря идентичности $T_{\text{усл}}$ компонентов. Разработанные по двум указанным подходам материалы испытаны для создания многослойного (интерференционного) покрытия на подложке из германия (рис. 2). Как следует из рис. 2, покрытие из разработанных ПОМ существенно превосходит по оптическим свойствам покрытие из стандартных ПОМ YF_3 и ZnS . Действительно, при почти одинаковых положениях коротковолновой границы длинноволновая граница области прозрачности покрытия простирается существенно дальше в длинноволновом диапа-

зоне (соответственно, 12,5 и 11,5 мкм). В целом, область прозрачности покрытия охватывает рабочий диапазон инфракрасных технологических лазеров (10,6 мкм).

При этом следует учитывать влияние кинетических факторов и роль поверхностей раздела покрытие–подложка, в том числе возможность изменения физического состояния ПОМ (стеклообразование) либо степени дисперсности (наноструктурирование), что может существенно сказываться на свойствах покрытия.

Так для целого ряда сложных халькогенидов (табл. 3) проанализирован характер изменения коротковолнового края (λ_1) области прозрачности тонкопленочных покрытий по сравнению с исходными ПОМ. В подавляющем большинстве случаев у покрытий (рентгеноаморфных либо содержащих выраженную рентгеноаморфную компоненту) наблюдается четкий гипсохромный сдвиг значений λ_1 по



(б)



Рис. 2. Спектры отражения (а) многослойных интерференционных покрытий, полученных из разработанных ПОМ $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ и BaY_2F_8 (1) и стандартных ПОМ ZnS и YF_3 (2) для интерференционной оптики инфракрасных технологических лазеров ($\lambda_{\text{раб}} = 10,6$ мкм), на подложках из германия (б).

Таблица 3. Гипсохромный сдвиг коротковолнового края области прозрачности тонкопленочных покрытий бинарных и сложных халькогенидов металлов в сравнении с поликристаллическими материалами λ_1 , нм

Соединение	ПОМ	Покрытие
Tl_2S	1100	970
Sb_2S_3	770	630
In_2Se_3	800	570
SnS	1040	660
Tl_2SbS_2	880	700
Tl_4SnS_3	1220	920
Tl_2SnS_3	710	600
Tl_4GeS_4	610	460
Tl_4GeSe_4	800	750
Zn_2GeS_4	420	400
ZnIn_2Se_4	730	670
MnIn_2S_4	720	650
CdGaSe_4	640	550
CdIn_2S_4	550	540
CdIn_2Se_4	800	680
EuGa_2S_4	500	350
EuGa_2Se_4	500	390
EuIn_2S_4	520	430
$\text{GeSe}_2^{1)}$	480	500
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5^{2)}$	470	510
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5^{3)}$	600	660

Примечание. В стеклообразном состоянии ¹⁾ – 650, ²⁾ – 580, ³⁾ – 780 нм.

сравнению с таковыми для исходных ПОМ. Лишь в случае ПОМ, стеклующихся в исходном состоянии, сдвиг носит батохромный (по отношению к ПОМ в кристаллическом состоянии) характер; если же сравнение вести по отношению к стеклообразному состоянию, то также можно говорить о существенном гипсохромном сдвиге. Бросается в глаза тот факт, что к стеклованию предрасположены ПОМ с выраженными кислотными свойствами [19], в то время как более сбалансированные по кислотности-основности свойства вещества склонны лишь к образованию рентгеноаморфных пленочных структур. Заметный гипсохромный сдвиг величины λ_1 в настоящее время объясняется влиянием размерного фактора в наноструктурах, которые, вероятно, образуются в тонкопленочных покрытиях. Поскольку наноструктурирование, как и стеклообразование, являются кинетическими процессами, установить однозначную их взаимосвязь с параметрами основности-кислотности пока не представляется возможным.

Выводы

Термические характеристики (температуры плавления, кипения) веществ, используемых в качестве пленкообразующих материалов, достигают максимальных значений у соединений определенных элементов. Среди оксидов это HfO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , фторидов – CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , в случае сульфидов – ZnS , т. е. для соединений со слабо выраженными основными и кислотными свойствами. Это указывает на важность оценки основности (кислотности) соединения при выборе его в качестве ПОМ.

Предложены обобщенные критерии основности и кислотности соединений. Основность предлагается оценивать по размерно-зарядо-

вым параметрам составляющих соединения ионов, в то время как критерий кислотности – из эффективной электроотрицательности соединения. Наблюдается антибатное соотношение между указанными параметрами в рядах соединений одного типа.

Установлена взаимосвязь между стабильностью состава ПОМ в различных условиях и их кислотности-основности характеристиками. Соединения с преобладанием фактора кислотности сильнее подвержены изменению состава (отклонение от стехиометрии, гидролиз), чем основные либо сбалансированные по основности-кислотности.

Предложены два основных направления повышения сбалансированности кислотности и основности в ПОМ, а значит, стабильности и уровня оптических и эксплуатационных свойств получаемых из них покрытий. Это применение легирующих добавок с кислотными свойствами для устранения оксидных примесей во фторидных и халькогенидных ПОМ, а также использование в качестве ПОМ сложных фторидов, оксидов и халькогенидов, в которых кислотности-основности свойства компонентов максимально сбалансированы.

Представлены примеры наиболее успешных в практическом аспекте решений, основанных на принципе основности-кислотности.

Рассмотрены некоторые структурные особенности тонкопленочных покрытий (наноструктурирование, стеклообразование), связанные с кислотности-основности свойствами пленкообразующих материалов.

Работа выполнена в рамках научно-технического инновационного проекта Национальной академии наук Украины (№ 50, 2008 г.) и гранта Президента Украины для поддержки научных исследований молодых ученых (GP/F32/051, 2011 г.).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков В.Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Горбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. 414 с.
2. Абильтитов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г., Горохов Ю.А., Колпаков А.А., Майоров В.С., Новитский Л.А., Рукман Г.И., Сафонов А.Н., Сумерин В.В., Якунин В.П. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Абильтитова Г.А. М.: Машиностроение, 1991. Т. 2. 436 с.
3. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А., Вакаев М.И., Белова И.В., Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Воронцова Н.М., Данилов С.В., Дудкива Н.Ю., Духопел И.И., Кузнецов С.М., Куклева З.А., Листратова Г.В., Ло-

дыгин Б.И., Лысяный Ю.К., Любарский С.В., Михайлов А.В., Назарова В.Я., Понфиленок Е.Н., Петров В.И., Петровский Г.Т., Повещенко В.П., Придатко Г.Д., Прохорчук С.М., Савушкин В.Н., Соколова Р.С., Суйковская Н.В., Тарновская Л.В., Турбин И.Д., Черезова Л.А., Чунин Б.А., Шатилов А.В., Шенурев Е.И., Широкина З.Б., Ягмуров В.Х. Справочник технолога-оптика / Под ред. Окатова М.А. 2-е изд., перераб. и доп. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.

4. Зинченко В.Ф. Научные основы прогнозирования и создания пленкообразующих материалов для интерференционной оптики // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 12. С. 72–77.
5. Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories. Leybold Optics GmbH catalogue. Alzenau, 2003. 87 p.
6. Handbook of Infrared Optical Materials / Ed. Klocek P. N. Y., Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991. 613 p.
7. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.
8. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. Харьков: Институт монокристаллов, 2004. 437 с.
9. Duffy J.A., Ingram M.D. Establishment of an optical scale for lewis basicity in inorganic oxyacids // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 24. P. 6448–6454.
10. Сокольский В.Э. Основность (кислотность) оксидных шлаковых систем // Укр. хим. журн. 2003. Т. 69. № 10. С. 92–95.
11. Duffy J.A., Ingram M.D. Optical Basicity. IV. Influence of electronegativity on the lewis basicity and solvent properties of molten oxyanion salts and glasses // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. № 5. P. 1203–1206.
12. Зинченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.И., Тимухин Є.В. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) // Фіз. хім. тверд. тіла. 2007. Т. 8. № 3. С. 441–450.
13. Зинченко В.Ф., Антонович В.П., Магунов І.Р., Кочерба Г.И., Соболев В.П., Мозкова О.В., Горштейн Б.А. Плівкоутворюючі матеріали та багатошарові покриття інтерференційної оптики ІЧ-технологічних лазерів // Наука та інновації. 2009. Т. 5. № 6. С. 5–10.
14. Зинченко В.Ф., Кочерба Г.И., Тимухин Є.В., Соболев В.П., Мозкова О.В., Горштейн Б.А. Розробка і властивості фторидних матеріалів й покриттів для оптичних систем, що функціонують у екстремальних умовах // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. 2009. № 1(2). С. 66–86.
15. Zinchenko V. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development // J. Fluorine Chemistry. 2010. V. 131. № 2. P. 159–164.
16. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I., Markiv V.Ya., Belyavina N.M. Influence of Ln₂S₃ (Ln – Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide // Chemistry of Metals and Alloys. 2010. V. 3. № 3/4. P. 75–82.
17. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P., Sadkovska L.V., Timukhin Ye.V. Application of Sm₂Ti₂O₇ in technology of mirrors for He-Ne laser // Proc. 5th Int. Conf. Advanced Optoelectronics and Lasers “CAOL’2010”. Sevastopol, 2010. P. 233–235.
18. Зинченко В.Ф., Тимухин Є.В., Мозкова О.В., Горштейн Б.А. Матеріал для нанесення шарів з низьким показником заломлення для інтерференційних покриттів // Патент України № 95555. 2011.
19. Zinchenko V.F. Optical transparency regions of GeS₂ and GeSe₂ based vitreous materials // Functional Materials. 1999. V. 6. № 4. P. 1–4.