



УКРАЇНА

(19) UA (11) 22723 (13) A

(51)6 C 02 B 5/28

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769 XII від 23 XII 1993 рПублікується
в редакції заявника

(54) МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ

1

(21) 97041780
(22) 15.04.97
(24) 07.04.98
(46) 30.06.98. Бюл. № 3
(47) 07.04.98
(72) Зінченко Віктор Федосійович

2

(73) Фізико-хімічний Інститут ім. О.В.Богатського НАН України
(57) Применение сложных халькогенидов формулы $MM^I_2X_4$, где $M = Zn, Cd, Mn, Eu$; $M^I = Ga, In$; $X = S, Se$, в качестве материалов для оптических покрытий.

Изобретение относится к материалам для оптических покрытий: защитных, просветляющих, интерференционных, поглощающих, спектроделительных, ахроматических, работающих в области спектра 0,5–40,0 мкм.

Заявляемый материал может быть использован в лазерной технике, микроэлектронике и т.д. при создании как однослойных, так и многослойных покрытий.

Необходимость в заявляемом материале обусловлена тем, что оптико-механической и электронной промышленностям, а также общему машиностроению требуются изделия с оптическими покрытиями разного назначения (защитные, интерференционные и т.д.), обладающие не большой гигроскопичностью и широким диапазоном области прозрачности

Известны материалы для оптических покрытий формулы,



где $M = Zn, Cd$,
 $X = S, Se$,

представляющие собой кристаллические вещества [Глебов В.Н. и др. Поглощение в интерференционных покрытиях оптических элементов технологических CO₂-лазеров. – Оптический журнал, 1992, № 4, с.56–58];

ZnS – кристаллическое мягкое, гигроскопическое вещество белого цвета, имеющее коэффициент преломления $n = 2,30$ ($\lambda = 0,5$ мкм), область прозрачности – 0,39–14,5 мкм

ZnSe – кристаллическое мягкое вещество желтого цвета с областью прозрачности 0,55–22,0 мкм, коэффициент преломления $n = 2,60$ ($\lambda = 0,7$ мкм).

CdS – кристаллическое мягкое вещество оранжевого цвета с областью прозрачности 0,6–7 мкм, коэффициентом преломления около 2,5 ($\lambda = 0,7$ мкм).

CdSe – кристаллическое мягкое вещество темно-коричневого цвета с областью прозрачности 0,75–25 мкм, коэффициентом преломления 2,4 ($\lambda = 1,0$ мкм).

Однако перечисленные материалы обладают гигроскопичностью (ZnS) и недостаточно широким диапазоном области прозрачности. Для материалов, используе-

(19) UA (11) 22723 (13) A

мых в оптоэлектронике, желательно, чтобы область прозрачности была в интервале 0,70–39,0

Кроме того, перечисленные материалы имеют коэффициент преломления $n = 2,30–2,58$, что недостаточно для создания оптических структур с заданными параметрами.

В основу изобретения поставлена задача подобрать в ряду известных химических веществ такие соединения, которые могли бы применимы в оптической промышленности за счет более низкой гигроскопичности, более высоких показателей преломления и более широкого диапазона области прозрачности.

Поставленная задача решается применением ранее известных сложных халькогенидов формулы:



где $M = \text{Zn, Cd, Mn, Eu};$

$M^I = \text{Ga, In};$

$X = \text{S, Se},$

в качестве материалов для оптических покрытий.

Синтез и физико-химические свойства предполагаемых соединений описан в научно-технической литературе:

ZnIn_2S_4 , ZnIn_2Se_4 , CdIn_2S_4 , CdIn_2Se_4 , CdGa_2Se_4 :

[Lutz H.D., Fecher M. Gitterschwingungsspektren. IV. Die Absorptionsspektren von Chalkogenspinellen in langwelligen Infrarot. - Spectrochim. Acta. - V.27a. - 1971. - P. 357–365;

Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений AB^{VI} . - Киев: Наукова думка. - 1982. - 168с].

MnIn_2S_4 , MnIn_2Se_4 :

[Зинченко В.Ф., Тетерин Г.А., Чаус И.С., Шаповалов А.В., Компаниченко Н.М., Сычева Т.И. Физико-химические свойства халькоиндатов марганца (II) в кристаллическом и расплавленном состояниях. - Укр.хим.журнал - 1990, т.36, № 12, с.1319–1321].

EuGa_2S_4 , EuGa_2Se_4 , EuIn_2S_4 , EuIn_2Se_4 :

[Алиев О.М., Курбанов Г.Х., Рустамов П.Г., Алимханов М.А., Салманов С.М. Получение и свойства халькогенидов и халькоиндатов европия. - Неорганические материалы. - 1976, т.12, № 11. - 4 с.1944–1947; Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнулаев А.В., Алиев И.П. - М.: Наука. - 1984. - 284 с.]

Из научно-технической и патентной литературы неизвестно применение одного из перечисленных соединений в качестве материалов для оптических покрытий.

Улучшение оптических и эксплуатационных параметров оптических покрытий, полученных на основе соединений $MM^I_2X_4$

по сравнению с бинарными халькогенидами (ZnS , ZnSe и т.д.) обусловлено, главным образом, стабилизацией валентных состояний металлов в сложном халькогениде за счет донорно-акцепторного взаимодействия и как следствие, уменьшением дефектности структуры и повышением стехиометрии наносимых тонкопленочных покрытий. Благодаря этому эффекту становится возможным применение в качестве одного из компонентов материала халькогенидов галлия и индия ($M^I_2X_3$), которые в индивидуальном состоянии практически непригодны для использования в качестве пленкообразующих материалов из-за нестехиометричности и высокой дефектности. В свою очередь они позволяют значительно расширить область прозрачности и повысить показатель преломления, а благодаря эффекту стабилизации - механическую прочность и климатическую стойкость.

Заявляемые материалы получают путем синтеза простых металлов (M и M^I) и халькогенов (X) в двухзонном реакторе из кварцевого стекла путем ступенчатого нагрева и последующей выдержки при заданной температуре в атмосфере инертного газа.

Пример 1. Получение CdIn_2S_4 .

Синтезирован из простых веществ: Cd , In и S квалификации "ос.ч.". Взяли 23,89 г Cd в виде гранул, 48,81 г In в виде кусочков и 27,30 г S в виде зерен и порошка. Cd и In разместили в одной части (зоне) реактора, а S - в другой зоне реактора. Реактор представляет собой двухсекционную ампулу с перетяжкой из кварцевого стекла, которую после загрузки шихтой промывали инертным газом и вакуумировали. Реактор помещали в двухзонную нагревательную печь, температуру в зоне металлов повышали от 280 до 1000°C, в зоне серы - от 240 до 750°C ступенчато в течение 50–55 часов. После окончания синтеза реактор охлаждали в режиме остывания печи, материал извлекали. Полученное вещество имело оранжевый цвет, масса образца около 100 г. Весь образец находится в секции, куда были помещены металлы.

Примеры 2–11 иллюстрируют свойства различных оптических материалов, формулы:



где $M = \text{Zn, Cd, Mn, Eu};$

$M^I = \text{Ga, In};$

$X = \text{S, Se}$

аналогично примеру 1.

Характеристика материалов приведена в таблице.

Примеры 12–14 иллюстрируют свойства оптических материалов ZnS, ZnSe и CdS. Характеристика указанных материалов приведена в таблице.

Тонкопленочные оптические покрытия из предлагаемых материалов наносились на подложки из германия и оптического стекла К-8 методом термического испарения в вакууме (вакуумные установки ВА 710 "Balzers") из вольфрамовых лодочек при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. (10^{-3} Па) и скорости нанесения 1,5–2,0 нм/с и температуре под-

ложек 50–70°C. Определялась устойчивость покрытий и воздействие влажной атмосферы (относительная влажность более 98% при 40°C) и термоциклированию с перепадом температур от –50 до +50°C в течение 5 циклов. Изменения внешнего вида и оптических параметров в результате проведенных испытаний не наблюдалось. Поэтому покрытия на основе халькогенидов могут быть рекомендованы для среднего и дальнего ИК-диапазонов с повышенной климатической стойкостью.

Характеристика свойств пленкообразующих материалов

№№ п/п	Состав	Характеристика покрытия	
		Область прозрачности, мкм	Показатель преломления, n
1	ZnIn ₂ S ₄	0,54–26	2,60 (0,75 мкм)
2	ZnIn ₂ Se ₄	0,65–38	2,84 (0,75 мкм)
3	CdIn ₂ S ₄	0,48–25	2,53 (0,75 мкм)
4	CdIn ₂ Se ₄	0,70–39	2,77–2,86
5	CdGd ₂ Se ₄	0,61–34	2,77
6	MnIn ₂ S ₄	0,57–26	2,47–2,55
7	MnIn ₂ Se ₄	0,80–38	Нет данных
8	EuGa ₂ S ₄	0,50–23	Нет данных
9	EuGa ₂ Se ₄	0,52–33	Нет данных
10	EuIn ₂ S ₄	0,52–26	Нет данных
11	EuIn ₂ Se ₄	0,54–38	2,49–2,64
12	ZnS	0,39–14,5	2,3
13	ZnSe	0,55–22	2,6
14	CdS	0,6–17	2,5

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор О. Крацова

Замовлення 4502

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101
