



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **147281**

(13) **U**

(51) МПК

**G02B 5/28** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки: **u 2020 06604**

(22) Дата подання заявки: **13.10.2020**

(24) Дата, з якої є чинними  
права інтелектуальної  
власності: **29.04.2021**

(46) Публікація відомостей  
про державну  
реєстрацію: **28.04.2021, Бюл.№ 17**

(72) Винахідник(и):

**Зінченко Віктор Федосійович (UA),  
Магунов Ігор Робертович (UA),  
Мозкова Ольга Володимирівна (UA),  
Кочерба Григорій Іванович (UA)**

(73) Володілець (володільці):

**ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ О.В.  
БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,  
вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса,  
65080 (UA)**

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ**

(57) Реферат:

Спосіб отримання матеріалу для інтерференційних покриттів включає приготування реакційної суміші шляхом змішування та спікання попередньо подрібнених компонентів, що містять германій, цинку сульфід в інертному середовищі, проведення термічного випаровування у вакуумі. При цьому в реакційну суміш додатково вносять бору сесквіоксид, а спікання компонентів реакційної суміші здійснюють при поступовому підвищенні температури від кімнатної до 900 °С.

**UA 147281 U**



Корисна модель належить до оптичного приладобудування, а саме - до інтерференційної оптики.

Найближчим до корисної моделі, що заявляється, є матеріал для інтерференційного покриття Ge-ZnS, який отримують термічним випаровуванням [див. Пат. UA № 94771, Матеріал для інтерференційних покриттів та тонкоплівкове одношарове покриття. Заявка № а200904673; Заявл. 12.05.2009; Опубл. 10.06.2011. Бюл. № 11. - 4 с.], при цьому зразки системи ZnS-Ge синтезують шляхом спікання при 700-750 °С в інертній атмосфері (Ar) попередньо розтертих та спресованих у таблетки компонентів - цинку сульфід та елементного германію. Цинку сульфід, в свою чергу, готують шляхом самопоширюваного високотемпературного синтезу з елементних цинку й сірки, узятих у стехіометричному співвідношенні. За даними РФА, зразки матеріалу є гетерофазними і містять в основному ZnS (2H, вюрцит) та елементний Ge (куб.) з дещо зміненими параметрами кристалічних ґраток. В результаті отримують матеріал для інтерференційних покриттів, що містить сульфід металу, який додатково містить германій елементний, а як сульфід металу містить цинку сульфід, з наступним співвідношенням вказаних компонентів, мас. %:

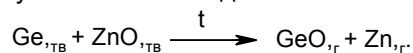
Ge	45,0-50,0
ZnS	50,0-55,0.

Далі може бути отримане тонкоплівкове одношарове покриття, виконане з матеріалу, до складу якого входить сульфід металу та яке має показник заломлення 3,0÷3,1, яке додатково містить германій елементний, а як сульфід металу містить цинку сульфід, з наступним співвідношенням вказаних компонентів, мас. %:

Ge	45,0-50,0
ZnS	50,0-55,0.

Саме спосіб отримання матеріалу для інтерференційних покриттів вибрано як найближчий аналог.

Найближчий аналог має показник заломлення 3,0÷3,1 та область оптичної прозорості в ІЧ діапазоні (1-14 мкм). Спільними ознаками найближчого аналога та способу, що заявляється, є стадія термічного випаровування у вакуумі, а також наявність сульфід металу та германію у складі матеріалу для інтерференційних покриттів. За найближчим аналогом отримують матеріал для інтерференційного покриття, у якому Ge-ZnS при випаровуванні утворює не надто міцне покриття (група 2 механічної міцності), до того ж цей параметр не є добре відтворюваним. Це пов'язано з наявністю у кожному з компонентів матеріалу оксидних домішок; особливо великий вміст домішок наявний у ZnS (до 10 мас. %). Через це у процесі випаровування відбувається взаємодія Ge не тільки з ZnS, але й з ZnO за схемою:



Завдяки цій реакції утворюються легколеткі речовини (GeO та Zn), що переходять у газуватий стан. При цьому через значно більшу леткість Zn він конденсується у співвідношенні, більшому ніж 1:1. Це призводить до відхилення від стехіометрії покриття, а отже, і зниження його експлуатаційних параметрів. Особливо значний негативний вплив чинять домішки на механічну міцність покриття, знижуючи її у декілька разів. Отже, виникає потреба зв'язати домішку ZnO, тим самим зменшити її хімічну активність.

Відомий також матеріал цинку сульфід - бору сесквіоксид [див. Пат. UA № 141027, Матеріал для інтерференційних покриттів. Заявка № u201906550; Заявл. 11.06.2019; Опубл. 25.03.2020. Бюл. № 6. - 4 с.], в якому домішку ZnO зв'язано у малоактивну форму - цинку борат. Таким чином, домішка цинку оксиду зв'язується у доволі міцну сполуку, яка вже не спроможна реагувати ані з матеріалом випарника (молібдену), ані з германієм. Надлишок бору сесквіоксиду не заважає через те, що умовна температура B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>P=1,33</sub> Па) становить близько 1190 °С, тобто є набагато вищою за таку для ZnS (біля 830 °С, тобто приблизно на 360 °С вище). За таких умов пружність пари B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у більш ніж 1000 разів є меншою за таку для ZnS. Проте, певна, незначна кількість добавки B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може потрапляти до покриття й впливати на його властивості.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб отримання матеріалу для інтерференційних покриттів, у якому домішку ZnO зв'язано у малоактивну форму - цинку борат.

Поставлену задачу вирішено у способі отримання матеріалу для інтерференційних покриттів, що включає приготування реакційної суміші шляхом змішування та спікання попередньо подрібнених компонентів, що містять германій та цинку сульфід в інертному середовищі, проведення термічного випаровування у вакуумі, згідно з корисною моделлю, реакційна суміш додатково містить бору сесквіоксид, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

германій	36,0-48,0
цинку сульфід	48,0-58,0
бору сесквіоксид	4,0-6,0,

а спікання компонентів реакційної суміші здійснюють при поступовому підвищенні температури від кімнатної до 900 °С.

Новим у корисній моделі є те, що реакційна суміш додатково містить бору сесквіоксид, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

германій	36,0-48,0
цинку сульфід	48,0-58,0
бору сесквіоксид	4,0-6,0,

- 5 а спікання компонентів реакційної суміші здійснюють при поступовому підвищенні температури від кімнатної до 900 °С.

Отримане тонкоплівкове одношарове покриття, виконане з матеріалу для інтерференційних покриттів, до складу якого входить германій, цинку сульфід, має показник заломлення 3,0 в області спектра 1,2÷2,0 мкм та має механічну міцність до 18000 обертів (група 0), додатково

- 10 містить бору сесквіоксид, з наступним співвідношенням вказаних компонентів, мас. %:

германій	38,0-50,0
цинку сульфід	50,0-62,0
бору сесквіоксид	<0,1 %.

Матеріал для інтерференційних покриттів готують наступним чином: зразки системи Ge-ZnS-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезують шляхом спікання попередньо подрібнених компонентів - германію, цинку сульфід та ортоборатної кислоти H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> при поступовому підвищенні температури від кімнатної до 900 °С в інертному середовищі (Ar). Коефіцієнт перерахунку H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> на B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить 1,7686.

- 15 Приклад 1

Матеріал для інтерференційних покриттів готували як описано вище, при цьому компоненти брали при наступному співвідношенні, мас. %:

германій	36,0
цинку сульфід	58,0
бору сесквіоксид	6,0.

Приклад 2

Матеріал для інтерференційних покриттів готували як описано вище. Компоненти брали при наступному співвідношенні, мас. %:

- 20
- |                  |      |
|------------------|------|
| германій         | 48,0 |
| цинку сульфід    | 48,0 |
| бору сесквіоксид | 4,0. |

Приклад 3

Матеріал для інтерференційних покриттів, готували, як описано вище. Компоненти брали при наступному співвідношенні, мас. %:

германій	42,0
цинку сульфід	53,0
бору сесквіоксид	5,0.

- 25 Оптимальне співвідношення компонентів підбрано емпіричним шляхом, виходячи з орієнтовного вмісту домішки цинку оксиду у матеріалі цинку сульфід до 5 мас. % з 2-разовим надлишком B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> порівняно зі стехіометрією.

Одношарове покриття готують наступним чином:

Приклад 4

- 30 У ванночку з молібденової фольги випарника закладають таблетки матеріалу, який містить - 42,0 мас. % Ge, 53,0 мас. % ZnS та 5,0. мас. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оптичну деталь зі знежиреними поверхнями встановлюють у гніздо підкладкоутримувача, а контрольну пластину зі знежиреними поверхнями встановлюють у гніздо фотометричного пристрою для контролю товщини шарів. Зачиняють вакуумну камеру та розпочинають відкачування з неї повітря. Коли у камері досягнуто вакуум 1-10<sup>-3</sup> Па, вмикають обігрівання підкладок (ТЕН або інфрачервоні
- 35 лампи); камера розігрівається до 150 °С та утримується при цій температурі протягом 1 години (температура у камері контролюється за допомогою термopар, яка розміщена поблизу поверхні оптичної деталі, на яку буде нанесено покриття). Вмикають живлення на випарнику і розігрівають матеріал до потрібної температури (600-650 °С), що є вищою за T<sub>P</sub>=1,33Па, витримують зразок під захисним екраном, доки не стабілізується тиск у вакуумній камері, після чого відводять захисний екран від випарника. За допомогою фотометричного пристрою
- 40 контролюють товщину шару, який утворюється на контрольній пластині; коли покази

фотометричного пристрою свідчать, що досягнуто потрібну товщину шару, переводять захисний екран в положення над випарником і вимикають живлення на випарнику.

Процес термічного випаровування у вакуумі проводиться за наступними параметрами:

5 спосіб нагрівання - резистивний;

сила струму - 110 А;

вакуум у камері ВУ-1А -  $1 \cdot 10^{-3}$  Па;

температура підкладки - 120 °С;

швидкість нанесення плівкового шару - 32-33 нм/хв.

Параметри одношарових плівкових покриттів (фізична товщина 793 нм):

10  $n$  (показник заломлення) при  $\lambda=1600$  нм - 3,0;

$H$  (механічна міцність) - до 18000 обертів;

чистка серветкою зі спиртом - витримує;

стійкість до вологої атмосфери - витримує;

стійкість до термоудару - витримує.

15 Структура покриття - рентгеноаморфне, покриття складається з нанокристалів і практично не містить ані бору сесквіоксиду ( $< 0,1\%$ ), ані домішок цинку оксиду.

Механічну міцність покриттів визначають стиранням обгорнутим батистовою тканиною гумовим наконечником на приладі СМ-55; робоча частина наконечника має бути закруглена за сферою радіусом 3 мм. Режим випробування:

20 навантаження на стираючий наконечник - 200 г;

частота обертання деталі з покриттям - 500 об/хв.;

відстань від осі обертання деталі до осі наконечника - 5 мм.

Після випробувань на стирання поверхні деталі з покриттям продиляються у відбитому світлі на фоні чорного екрану при освітленні електролампю потужністю 60-100 Вт. Деталь вважають придатною, якщо немає наскрізної кільцевої суцільної або переривистої подряпини. Група механічної міцності визначається кількістю обертів, яке витримало покриття:

25 0 група - покриття допускає чистку батистовою серветкою із застосуванням спирту або спиртово-ефірної суміші і витримує не менше 3000 обертів на приладі СМ-55;

30 1 група - покриття допускає чистку батистовою серветкою із застосуванням спирту або спиртово-ефірної суміші і витримує не менше 2500 обертів на приладі СМ-55.

Матеріал у покритті (див. приклад 4) має задовільні оптичні параметри (показник заломлення на рівні вимог - 3,0), а також механічну міцність 0 групи, що не тільки не поступається найближчому аналогу, а й перевищує його.

35 Наведені суттєві ознаки дозволяють отримати наступний технічний результат: знайдено спосіб отримання матеріалу для інтерференційних покриттів, у якому домішку  $ZnO$  зв'язано у малоактивну форму - цинку борат, що дозволяє отримати матеріал для покриттів з механічною міцністю до 18000 обертів до появи кільцевої подряпини (група міцності 0).

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

40

Спосіб отримання матеріалу для інтерференційних покриттів, що включає приготування реакційної суміші шляхом змішування та спікання попередньо подрібнених компонентів, що містять германій, цинку сульфід в інертному середовищі, проведення термічного випаровування у вакуумі, який **відрізняється** тим, що в реакційну суміш додатково вносять бору сесквіоксид, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

45

германій 36,0-48,0

цинку сульфід 48,0-58,0

бору сесквіоксид 4,0-6,0,

а спікання компонентів реакційної суміші здійснюють при поступовому підвищенні температури від кімнатної до 900 °С.