

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 на большой гигроскопичностью и широким диапазоном области прозрачности

Известны материалы для оптических покрытий формулы.



где $M = \text{Zn, Cd}$:

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

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).

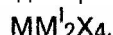
CdSe - кристаллическое мягкое вещество темно-коричневого цвета с областью прозрачности 0,75-25 мкм, коэффициентом преломления 2,4 ($\lambda = 1,0$ мкм).

Однако перечисленные материалы обладают гигроскопичностью (ZnS) и недостаточно широким диапазоном области прозрачности. Для материалов, используемых 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 быть 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 $M = \text{Zn, Cd, Mn, Eu}$;

$M' = \text{Ga, In}$;

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

в качестве материалов для оптических покрытий.

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

ZnIn₂S₄, ZnIn₂Se₄, CdIn₂S₄, CdIn₂Se₄, CdGa₂Se₄:

[Lutz H.D., Fecher M. Gitterschwingungs-, spektren. IV. Die Absorptionsspektren von Chalkogenspinellen langwelligen Infrarot. -Spectrochim. Acta. - V.27a. - 1971. - P, 357-365; Томашик В.Н., Грыщев В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A'B^{VI}. - Киев: Наукова думка.- 1982. -168с].

MnIn₂S₄, MnIn₂Se₄:

[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].

EuGa₂S₄, EuGa₂Se₄, EuIn₂S₄, EuIn₂Se₄:

[Алиев О.М., Курбанов Г.Х., Рустамов П.Г., Алимжанов М.А., Салманов СМ. Получение и свойства халькогенидов и халько-индатов 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,

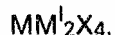
Улучшение оптических и эксплуатационных параметров оптических покрытий, полученных на основе соединений $MM'X_4$ по сравнению с бинарными халькогенидами (ZnS, ZnSe и т.д.) обусловлено, главным образом, стабилизацией валентных состояний металлов в сложном халькогениде за счет донорно-акцепторного взаимодействия 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'_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') 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 CdIn₂S₄.

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 = Zn, Cd, Mn, Eu;

M^I - Ga, In;

X = S, Se

аналогично примеру 1.

Характеристика материалом 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 подложек 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