

УДК 539.234

Оптические свойства плёнок из сложных фторидов, полученных методом электронно-лучевого испарения

© 2020 г. **В. Н. ГЛЕБОВ; И. О. ГОРЯЧУК; Г. А. ДУБРОВА; А. М. МАЛЮТИН;
В. И. СОКОЛОВ, канд. физ.-мат. наук**

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

E-mail: ammalutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.07.2019

DOI:10.17586/1023-5086-2020-87-02-64-68

Постоянно растущие требования к функциональным и эксплуатационным характеристикам оптических тонкоплёночных покрытий стимулируют исследование свойств плёнок из новых плёнокообразующих материалов, к которым относятся сложные фториды. Интерес к таким материалам обусловлен, в частности, необходимостью создания покрытий с низким показателем преломления и малыми оптическими потерями в широкой области спектра. В настоящей работе исследованы оптические свойства (показатели преломления n и коэффициенты экстинкции k) плёнок из сложных фторидов BaY_2F_8 , CaY_2F_8 , SrY_2F_8 , $MgBaF_4$, полученных методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Проведено сравнение свойств этих плёнок со свойствами плёнок из простых фторидов BaF_2 , CaF_2 , SrF_2 , YF_3 , MgF_2 , полученных при таких же режимах испарения.

Ключевые слова: оптические покрытия, сложные фториды, электронно-лучевое испарение, оптические свойства.

Коды OCIS: 160.4760, 310.1860.

ВВЕДЕНИЕ

В виде массивных материалов сложные фториды BaY_2F_8 , CaY_2F_8 , SrY_2F_8 , $MgBaF_4$ известны давно [1]. Интерес же к плёнкам из этих материалов появился сравнительно недавно. Этот интерес обусловлен необходимостью создания тонких плёнок, обладающих низким показателем преломления n и малым коэффициентом экстинкции k в заданной области спектра. Такие плёнки востребованы, в частности, при изготовлении многослойных интерференционных покрытий, состоящих из чередующихся слоёв материалов, обладающих высоким (ZnS , $ZnSe$ и др.) и низким n .

Голота А.Ф. исследовал систему $BaF_2 - YF_3$ в виде оптических плёнок, полученных испарением в вакууме, где показатель преломления основной фазы BaY_2F_8 равен 1,48 [2]. В работе Зинченко В.Ф. с сотрудниками [3] для плёнки BaY_2F_8 были определены показатели преломления $n = 1,49$ на длине волны $\lambda = 0,5$ мкм и $n = 1,36$ — на $\lambda = 10,6$ мкм, а также область прозрачности от 0,2 до 12,5 мкм. У монокристаллического материала $MgBaF_4$ из-

вестны показатели преломления для основных оптических осей при $\lambda = 0,53$ мкм ($n = 1,467$; 1,450; 1,473) и 1,06 мкм ($n = 1,458$; 1,439; 1,467) [4]. В работе [5] методом испарения в вакууме были изготовлены монокристаллические плёнки $MgBaF_4$. Авторы работы [6] методом ионного распыления получили монокристаллические плёнки $MgBaF_4$, имеющие показатель преломления $n = 1,45$ на длине волны 632,8 нм. В работе [7] спектrophотометрическим методом определены оптические постоянные плёнок CaY_2F_8 в диапазоне 1,4–25 мкм. К сожалению, в этой работе не исследована спектральная область короче 1,4 мкм, а по представленным кривым нельзя с достаточной точностью определить значения n и k в диапазоне 1,4–12 мкм. Сведения об оптических свойствах плёнок из SrY_2F_8 в литературе обнаружить не удалось.

Как известно, показатель преломления n и коэффициент экстинкции k плёнок, получаемых испарением в вакууме, зависят от параметров технологического процесса: давления и молекулярного состава остаточных газов, температуры подложки,

скорости конденсации, а также типа, формы и материала испарителя. В зависимости от этих параметров формируется структура плёнки, которая определяет оптические постоянные n и k , а также микротвёрдость, адгезию и внутренние механические напряжения, которые, в свою очередь, влияют на способность плёнок формировать многослойные покрытия. Нестабильность вышеуказанных технологических параметров может приводить к неоднородной по толщине структуре плёнок и, как следствие, к изменению n и k в направлении, перпендикулярном к плоскости плёнки. К образованию неоднородных по толщине плёнок приводит также недостаточная химическая чистота плёнокообразующих материалов (ПОМ) и их термическая диссоциация.

МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ

Плёнокообразующие материалы (за исключением монокристаллического CaF_2), использованные нами для создания плёнок, были изготовлены ЗАО «НПФ «Люминофор» (г. Ставрополь): двойные фториды BaY_2F_8 , CaY_2F_8 , SrY_2F_8 , MgBaF_4 — в виде слитков, BaF_2 , SrF_2 и YF_3 — в виде таблеток, MgF_2 в виде гранул. Для этих фторидов известны следующие температуры плавления: BaY_2F_8 — 985 °C, CaY_2F_8 — 1159 °C, SrY_2F_8 — 1180 °C, MgBaF_4 — (865–920) °C, BaF_2 — 1370 °C, CaF_2 — 1418 °C, SrF_2 — 1473 °C, YF_3 — 1155 °C, MgF_2 — 1263 °C [1, 8].

Важно сравнить свойства плёнок из сложных и простых фторидов, полученных при одинаковых технологических режимах. Этому условию наилучшим образом отвечает метод электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) по следующим причинам. Во-первых, испарение происходит с самой горячей зоны воздействия электронного луча, тогда как боковая и нижняя части ПОМ имеют значительно меньшую температуру и, следовательно, существенно взаимодействуют с материалом тигля. Во-вторых, программируемое управление электронным пучком позволяет с высокой точностью воспроизводить распределение энергии по поверхности ПОМ в тигле.

Нанесение плёнок фторидов проводилось на вакуумной установке VTC900C-PO (Республика Корея). Установка оснащена криогенным насосом, обеспечивающим предельное давление в вакуумной камере $(1\text{--}4)\times 10^{-4}$ Па в зависимости от температуры подложки (до 300 °C). Установка оснащена двумя ЭЛИ типа TELEMARK-266 мощностью до 10 кВт и ионным источником ISP 302A для очистки подложек. Для испарения фторидов использовались тигли-вкладыши из молибдена с внутренним диаметром 35 мм и объёмом загрузки до 18 см³. Установка оснащена системой контроля QSK-6 с кварцевыми кристаллами PHT061G. Управление

процессом нанесения слоёв автоматизировано с поддержанием заданной скорости в установившемся режиме с точностью $\pm 0,5$ А/с.

Для всех фторидных слоёв были приняты одинаковые достаточно распространенные режимы нанесения: температура подложки 150 °C, скорость конденсации — 1 нм/с, средний диаметр электронного пятна 20 мм при спиральной развёртке. Плёнки фторидов толщиной 1225 ± 425 нм наносились на плоскопараллельные пластины из кварцевого стекла $\varnothing 25\times 0,5$ мм, лейкосапфира $\varnothing 24\times 0,5$ мм и селенида цинка ZnSe (CVD) $\varnothing 30\times 3$ мм. Для оценки воспроизводимости показателя преломления плёнок двойных фторидов толщиной около 1 мкм на подложках из лейкосапфира проводилось их последовательное нанесение из одной загрузки ПОМ в тигле.

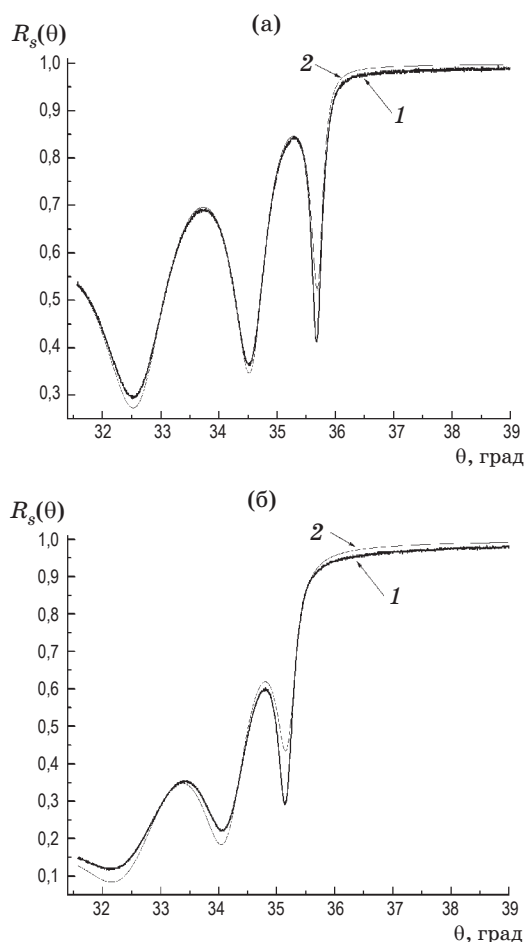
Измерения спектральных характеристик пропускания фторидных плёнок в видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах проводились на спектрофотометрах PE- $\lambda 9$ и PE-983G. Измерения показателя преломления и толщины плёнок на кварцевых и сапфировых подложках проводились методом резонансного возбуждения волноводных мод на призмном устройстве связи Metricon 2010/M, которое обеспечивает точность измерения n на уровне $\pm 5\times 10^{-4}$ при зондировании лучом гелий-неонового лазера ($\lambda = 632,8$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение толщины фторидных плёнок и их показателя преломления на длине волны 632,8 нм проводилось путём численного моделирования коэффициентов отражения R_s и R_p при различных углах падения θ для s - и p -поляризации падающего излучения, и их сравнения с соответствующими коэффициентами отражения, измеренными на приборе Metricon 2010/M. Для этого использовалась специально разработанная программа, написанная на ФОРТРАНе [9]. На рис. 1 приведены спектры отражения луча He-Ne лазера от плёнки SrF_2 на подложке из кварцевого стекла, измеренные экспериментально (1) и рассчитанные теоретически (2). Найденные параметры плёнки приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что плёнка SrF_2 имеет толщину $H_f = 1,778 \pm 0,014$ мкм, рекордно низкий показатель преломления n и является анизотропной. В плоскости подложки $n_f = 1,2644$, а в направлении, перпендикулярном этой плоскости, $n_f = 1,2480$, что существенно ниже значений $n_f = 1,4857$ и $1,4371$, приведённых в работах [10, 11]. По-видимому, низкие значения n в плёнках SrF_2 обусловлены наличием в них большого числа мелких пор.

Отметим, что только плёнки, обладающие сверхнизкими значениями n , могут быть использованы



Угловые спектры отражения $R_s(\lambda)$, $R_p(\lambda)$ луча He-Ne лазера ($\lambda = 632,8$ нм) от плёнки SrF_2 на подложке из кварцевого стекла, измеренные с использованием призмного устройства связи Metricon 2010M в случае s - (а) и p - (б) поляризации соответственно. 1 — эксперимент, 2 — расчёт.

Таблица 1. Оптические параметры плёнки SrF_2 на подложке из кварцевого стекла на длине волны $\lambda = 632,8$ нм, найденные путём численного моделирования. n_f — показатель преломления, H_f — толщина плёнки, H_i — толщина зазора между измерительной призмой и плёнкой, D_{abs} — параметр, характеризующий «невязку» между измеренным и рассчитанным коэффициентом отражения R для s - и p -поляризации зондирующего лазерного луча.

Поляризация	n_f	H_f , нм	H_i , нм	D_{abs}
s	1,2644	1764,0	78,7	1,19
p	1,2480	1792,5	63,8	1,86

в качестве подслоёв для формирования интегрально-оптических волноводов из аморфных перфторированных полимеров, показатель преломления которых лежит в пределах $n_p = 1,29\text{--}1,31$ [12]. Применение плёнок из SrF_2 обеспечивает значительное различие между n_f и n_p , что позволяет

локализовать оптическое излучение в планарной полимерной световедущей жиле волновода за счёт эффекта полного внутреннего отражения света на границе жила-подслой и создавать волноводы с числовой апертурой $\text{NA} = ((n_p)^2 - (n_f)^2)^{1/2}$ более 0,25.

Дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ фторидных плёнок в диапазоне длин волн от 0,4 до 10 мкм определялись из спектрофотометрических измерений на пропускание с помощью программы OptiLayer [13]. В расчётах использовалась модель однородной слабопоглощающей плёнки и подложки [14]. Расчёт $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ осуществлялся путём варьирования этих параметров и толщины плёнки до достижения минимального коэффициента «невязки» между измеренным и расчётным значениями коэффициента пропускания.

Потери на светорассеяние для плёнок толщиной 1225 ± 425 нм на подложках из кварцевого стекла определялись на фотометре ФО-1 в режиме на пропускание на длине волны $\lambda = 620$ нм. Коэффициент светорассеяния δ_f определялся по формуле $\delta_f = \delta_\Sigma - \delta_s$, где δ_Σ — суммарный коэффициент рассеяния подложки со слоем, δ_s — коэффициент рассеяния подложки из кварцевого стекла, который не превышал 0,01%.

Для оценки пористости плёнок определялся коэффициент экстинкции в области поглощения паров воды 2,7–3,0 мкм. Результаты исследований оптических свойств плёнок из простых и сложных фторидов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, только плёнки BaF_2 , MgBaF_4 и BaY_2F_8 имеют коэффициент экстинкции k менее 0,001 в области поглощения паров воды 2,7–3,0 мкм. Эти плёнки являются наиболее плотными и содержат наименьшее количество пор. Для всех плёнок в диапазоне от 0,4 до 10 мкм (кроме полосы 2,7–3,0 мкм) коэффициент экстинкции не превышал 0,001. Получение более точных значений k ограничивалось фотометрической точностью спектрофотометра 0,5%.

Из табл. 2 также следует, что среди сложных фторидов наименьшее светорассеяние и, следовательно, наименьшую пористость имеют плёнки из MgBaF_4 и BaY_2F_8 . При этом для всех сложных фторидов потери на светорассеяние значительно меньше, чем для простых фторидов. Особенно наглядно это видно на примере плёнок BaF_2 и MgBaF_4 , BaY_2F_8 . Наблюдается корреляция между минимальной температурой плавления ПОМ MgBaF_4 , BaY_2F_8 и получением наиболее плотных плёнок, обладающих минимальным светорассеянием.

Для плёнок сложных фторидов толщиной около 1 мкм, полученных последовательно из одной загрузки ПОМ в тигле, изменения показателя преломления на длине волны 632,8 нм не превышали для MgBaF_4 — третьего знака после запятой,

Таблица 2. Оптические свойства плёнок из простых и сложных фторидов, изготовленных методом ЭЛИ в вакууме. H_f — толщина плёнки, n и k — показатель преломления и коэффициент экстинкции, δ — коэффициент светорассеяния. Звездочкой (*) отмечены плёнки, полученные последовательно из одной загрузки ПОМ в тигле

Материал	H_f , нм	n ($\lambda = 632,8$ нм)	n ($\lambda = 0,6-0,8$ мкм)	n ($\lambda = 1,0-2,0$ мкм)	n ($\lambda = 5-10$ мкм)	k ($\lambda = 2,7-3$ мкм)	δ , % ($\lambda = 620$ нм)
MgF ₂	800	1,3799	1,358	1,37	—	0,035	0,56
MgF ₂	137	—	1,385	—	—	—	—
BaF ₂	1500	1,3672	—	1,29	1,22	< 0,001	1,2
BaF ₂	150	—	1,45	—	—	—	—
YF ₃	1300	1,4971	1,495	1,42	1,24	0,07	0,1
YF ₃	160	—	1,5	—	—	—	—
CaF ₂	1280	1,3722	1,28	1,33	1,2	0,02	0,32
CaF ₂	150	—	1,32	—	—	—	—
SrF ₂	1650	1,2613	1,35	1,34	1,25	0,01	0,35
SrF ₂	120	—	1,24	—	—	—	—
MgBaF ₄	1000*	1,4390	1,416	1,4	1,38	< 0,001	0,06
MgBaF ₄	1000*	1,4375	—	—	—	—	—
MgBaF ₄	170	—	1,416	—	—	—	—
BaY ₂ F ₈	1100*	1,4795	1,475	1,43	1,37	< 0,001	0,06
BaY ₂ F ₈	1100*	1,4792	—	—	—	—	—
BaY ₂ F ₈	160	—	1,49	—	—	—	—
CaY ₂ F ₈	800	1,4909	1,49	1,47	1,38	0,016	0,075
CaY ₂ F ₈	150	—	1,45	—	—	—	—
CaY ₂ F ₈	1200*	1,4757	1,47	1,49	—	0,009	—
CaY ₂ F ₈	1480*	1,4741	1,48	1,49	—	0,009	—
SrY ₂ F ₈	900	1,4826	1,515	1,48	1,39	0,007	0,066
SrY ₂ F ₈	150	—	1,46	—	—	—	—
SrY ₂ F ₈	900*	1,4787	1,48	1,5	—	0,0075	—
SrY ₂ F ₈	1060*	1,4698	1,48	1,5	—	0,0075	—

BaY₂F₈ — четвёртого знака, CaY₂F₈ — третьего знака, SrY₂F₈ — второго знака. Наилучшим среди сложных фторидов по стабильности показателя преломления является BaY₂F₈, что согласуется с выводом работы [2] о квази-конгруэнтном механизме испарения и конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы показатели преломления и коэффициенты экстинкции плёнок сложных фторидов BaY₂F₈, CaY₂F₈, SrY₂F₈, MgBaF₄ в диапазоне длин волн от 0,4 до 10 мкм. Показано, что показатель преломления SrF₂ плёнок толщиной $H_f = 1,8$ мкм может составлять $n = 1,248-1,264$, что позволяет использовать такие слои для формирования на них интегрально-оптических волноводов из аморфных перфторированных полимеров, показатель преломления которых лежит в пределах $n = 1,29-1,31$.

Установлено, что коэффициенты светорассеяния плёнок сложных фторидов на длине волны $\lambda = 620$ нм существенно ниже, чем у простых фторидов. Коэффициенты поглощения плёнок в полосе поглощения воды 2,7–3,0 мкм указывают на существенно меньшую пористость плёнок сложных фторидов по сравнению с простыми фторидами, из которых они образованы.

Выявленные преимущества плёнок из сложных фторидов позволяют рекомендовать их разработчикам оптических покрытий различного функционального назначения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части создания фторидных плёнок и гранта РФФИ № 16-29-05407 в части создания подложек с низким показателем преломления для формирования оптических волноводов из перфторированных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. Ч. 1. М.: Металлургия, 1977. С. 416.
2. Голота А.Ф. Физическая химия неорганических фторидов для тонкослойной оптики // Автореферат докт. дисс. Саратов: Ставропольский ГУ, 1999. 36 с.
3. Зинченко В.Ф., Кочерба Г.И., Тимухин Е. В. и др. Разробка и властивости фторидних матеріалів і покриттів для оптичних систем що функціонують в екстремальних умовах // «Вісник» УМТ. 2009. № 1 (2). С. 66–86.
4. Bergman J.G., Crain G.R., Guggenheim H. Linear and nonlinear optical properties of ferroelectric BaMgF₄ and BaZnF₄ // J. Appl. Phys. 1975. V. 63. P. 4645.
5. Aizawa K., Ishiware H. Formation of ferroelectric BaMgF₄ film on GaAs substrates // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 3232–3234.
6. Matsukawa H., Simono T., Hirano N. et al. A study on fabrication of BaMgF₄ thin film toward frequency-conversion device in UV/VUV region // Proc. SPIE. 2011. V. 7917. P. 79171Q.
7. Котликов Е.Н., Новикова Ю.А., Юрковец Е.В. Метод определения оптических констант пленок на поглощающих подложках // Оптический журнал. 2018. Т. 85. № 10. С. 64–69.
8. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. С. 392.
9. Соколов В.И., Глебов В.Н., Малютин А.М. и др. Исследование оптических свойств многослойных диэлектрических структур методом призмного возбуждения волноводных мод // Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 9. С. 868–872.
10. Rodríguez-de Marcos L., Larruquert J.I., Aznarez J. A. et al. Optical constants of SrF₂ thin films in the 25–780-eV spectral range // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. 143501.
11. Feldman A., Horowitz D., Waxier R. et al. Optical materials characterization final technical report. Washington: NBS, 1979. P. 63.
12. Соколов В.И., Бойко В.Э., Горячук И.О. и др. Синтез и исследование оптических свойств сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида и перфторпропилвинилового эфира // Известия академии наук. Серия Химическая. 2017. № 7. С. 1284–1289.
13. Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K. Automated design of WDM filters in optical interference coatings // JCA Technical Digest. Washington OSA. 2001. P. WD3-1–WD3-3.
14. Раков А.В. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М.: Советское радио, 1975. С. 71–76.