

УДК 535.323:535.345.673

Оптические и структурные свойства пленок $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ и интерференционные фильтры на их основе

© 2020 г. **Е. Н. Котликов***, доктор физ.-мат. наук; **А. Н. Тропин****, канд. физ.-мат. наук

*Санкт Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург

**Научно-исследовательский институт «Гириконд», Санкт-Петербург

E-mail: 216@giricond.ru

Поступила в редакцию 08.10.2019

DOI:10.17586/1023-5086-2020-87-01-56-61

Исследованы структурные и оптические свойства тонких пленок твердого раствора $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$, используемых для создания многослойных интерференционных покрытий, работающих в ближней и средней инфракрасных областях спектра. Методом рентгеноструктурного анализа исследованы структурные особенности и фазовый состав исходного пленкообразующего материала и пленок, полученных термическим испарением в вакууме, на подложках из боросиликатного стекла, монокристаллов германия и кремния. Рассчитаны дисперсионные зависимости оптических констант по данным спектрофотометрических измерений исследованных пленок в спектральном диапазоне от 2 до 25 мкм. Представлены результаты проектирования и изготовления инфракрасных интерференционных фильтров с использованием исследованных пленок: полосового фильтра с пропусканием в диапазоне длин волн от 8 до 12 мкм и узкополосного фильтра с максимумом пропускания на длине волны 10,56 мкм и полушириной 140 нм.

Ключевые слова: оптические пленки, инфракрасный спектр, селенид цинка, сульфид цинка, твердый раствор, фазовый состав, оптические константы, интерференционный фильтр.

Коды OCIS: 160.4670, 310.1620

ВВЕДЕНИЕ

Проблема существования ограниченного набора пригодных материалов для создания оптических тонкопленочных покрытий заметно ограничивает их функциональные параметры и характеристики на этапе проектирования, при изготовлении и последующей эксплуатации. Поэтому разработка новых пленкообразующих материалов, а также работы по совершенствованию технологий получения и исследованию тонких пленок и оптических покрытий на их основе являются передовыми задачами в области тонкослойной оптики. В большей мере это относится к покрытиям для ближней и средней инфракрасных (ИК) областей спектра и связано с интенсивным развитием тепловизионной техники, много- и гиперспектральных оптических систем различного назначения.

В настоящее время существуют задачи, связанные с созданием сложных многослойных интерференционных покрытий для работы в спектральном диапазоне до 15 мкм и далее [1–3]. В ка-

честве пленкообразующих материалов с высоким показателем преломления в этом диапазоне могут использоваться пленки германия [4] и теллурида свинца [1, 2, 5]. А в качестве пленкообразующих материалов с низким показателем преломления могут быть использованы пленки сульфида и селенида цинка [2].

Свойства оптических пленок сульфида и селенида цинка достаточно хорошо изучены [6–8]. Отсутствие линий поглощения в широком рабочем диапазоне длин волн позволяет использовать пленки этих веществ для изготовления оптических покрытий в области спектра от 0,6 до 25 мкм.

В паре с высокопреломляющим материалом — германием или теллуридом свинца, необходим материал по возможности с наименьшим показателем преломления, совместимый с пленками Ge и PbTe. Из халькогенидов цинка наилучшим образом этому требованию удовлетворяют пленки ZnS. Однако недостаточная повторяемость свойств и сильная температурная зависимость коэффициента

аккомодации пленок сульфида цинка делают их малопригодными для изготовления сложных многослойных прецизионных тонкопленочных оптических покрытий.

Известно [9], что сульфид и селенид цинка образуют непрерывный ряд твердых растворов. Это обстоятельство позволяет предположить, что в зависимости от состава твердого раствора можно получить пленки с непрерывным значением показателя преломления от $n_{\lambda=5\mu} = 2,05$ (пленки ZnS) до $n_{\lambda=5\mu} = 2,45$ (пленки ZnSe).

В настоящей работе проводились исследования свойств пленок нового пленкообразующего материала — твердого раствора $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ — с целью создания на его основе многослойных интерференционных покрытий для ближней и средней ИК областей спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Пленки $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ толщиной порядка 2 мкм были получены на подложках из боросиликатного стекла, монокристаллических германия и кремния методом термического испарения в вакууме на установке ВУ-2М. Давление в камере — не хуже 5×10^{-5} мм. рт. ст., температура подложек во время напыления 120 °С. Скорость осаждения пленок составляла около 8 Å/с. Исходный пленкообразующий материал был изготовлен ЗАО «НПП «Люминофор» (Ставрополь, Россия) в виде прессованных таблеток по ТУ 2622-040-48591565-2014. Материал испарялся с прямонакальной лодочки, изготовленной из молибденовой фольги. Контроль толщины в процессе осаждения осуществлялся спектральной системой IRIS 1017 в режиме отражения в спектральном диапазоне 950–2500 нм.

Структура и фазовый состав исходного пленкообразующего материала и полученных пленок определялись методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра «Дрон-2,0» (Cu-K) и картотеки ASTM.

Рентгеноструктурные исследования проводились на образцах исходного пленкообразующего материала, на образцах пленок, полученных на подложках из монокристаллического кремния и силикатного стекла, а также на образцах вещества, оставшегося в лодочке-испарителе.

Рентгеновские дифракционные спектры исследованных образцов приведены на рис. 1.

По результатам рентгеноструктурных исследований установлено, что исходный материал представляет собой твердый раствор $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ с решеткой на основе кубического ZnSe и параметром решетки $a = 5,558$ Å. Его количество составляет около 90%, а оставшиеся 10% — это тоже кубический твердый раствор с несколько большим параметром решетки. В свою очередь, основой мате-

I , отн. ед.

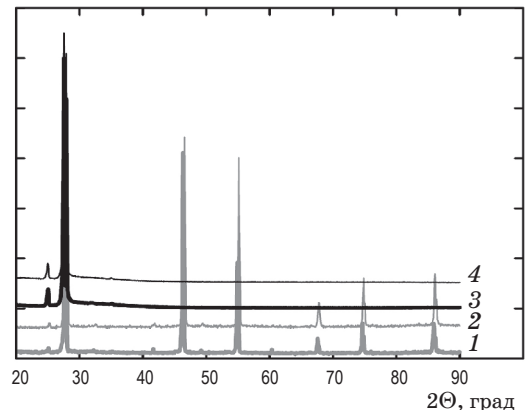


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры образцов. 1 — исходный материал, 2 — материал, оставшийся в испарителе, 3 — пленка на кремнии, 4 — пленка на стекле.

риала из испарителя является такой же кубический твердый раствор, но с меньшим параметром кристаллической решетки — $a = 5,541$ Å (обогащен серой по сравнению с исходным материалом).

Исследования структурных свойств пленки, сформированной на подложке из кремния, показали, что пленка текстурирована по кристаллической плоскости (111). Пленка неоднородна по составу — либо механическая смесь двух составов, либо двухслойная.

Структурные свойства пленки на стекле схожи со свойствами пленки на кремнии. Присутствует текстура по кристаллографической плоскости (111). Пленка неоднородна так же, как и пленка на кремнии. Дифракционные линии этой пленки уширены и немного смещены в сторону, соответствующую увеличению параметра решетки, т.е. пленки обогащены Se по сравнению с пленками на кремнии. В дальнейшем в работе пленки $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ рассматривались как смешовые с эффективными значениями оптических констант.

Следует отметить, что применительно к тонкопленочным оптическим покрытиям наряду со структурными свойствами практический интерес представляют и их оптические свойства. В частности, дисперсионные зависимости оптических констант пленок.

Показатель преломления n и коэффициент экстинкции k , являющиеся компонентами комплексного показателя преломления $N = n - ik$, в работе определялись спектрофотометрическим методом по оптическим спектрам отражения и пропускания.

Спектры отражения R и пропускания T измерялись на ИК фурье-спектрофотометре ФСМ 1201. При измерении отражения с использованием приставки ПЗО-10 в качестве эталона отражения использовалась пластина из селенида цинка в виде клина с известным показателем преломления n , и

соответственно, известным коэффициентом отражения. Абсолютные погрешности измерения пропускания и отражения оценивались нами как $\pm 0,3\%$. Для расчета поглощения использовалась известная формула

$$R + T + A = 1. \quad (1)$$

Предварительно проводились измерения спектров пропускания и отражения плоскопараллельных подложек из германия и кремния без покрытия. Эти спектры использовались для нахождения показателей преломления n_s и коэффициентов экстинкции k_s подложек, которые являются действительной и мнимой частью комплексного показателя преломления $N_s = n_s - ik_s$. Для этого использовалась оригинальная методика, описанная в работах [10–12] и основанная на анализе спектров отражения и пропускания с коррекцией этих спектров на поглощение. Оптические постоянные подложек в дальнейшем использовались при расчетах дисперсионных зависимостей оптических констант пленок.

Известно, что плоскопараллельные полированные пластины германия прозрачны в области спектра до 16–18 мкм, а пластины кремния прозрачны до 300 мкм. Поэтому для нахождения оптических констант исследуемых пленок в области спектра до 15 мкм использовались пластины германия, а в области до 25 мкм — пластины кремния толщиной 0,4 мм.

Для нахождения оптических констант пленок на подложках, обладающих полосами поглощения, использовалась методика, описанная в работах [11, 12]. Методика базируется на коррекции спектров R и T на поглощение. Экспериментальные спектры пропускания T_{exp} и отражения R_{exp} связаны со свободными от поглощения спектрами отражения R_0 и пропускания T_0 следующим образом:

$$\begin{aligned} R_0 &= R_{\text{exp}} + A_{\text{fs}}^r(k_s, k_f, n_s, n_f, h_s, h_f) = R_{\text{exp}} + f_r A_{\text{exp}}, \\ T_0 &= T_{\text{exp}} + A_{\text{fs}}^t(k_s, k_f, n_s, n_f, h_s, h_f) = T_{\text{exp}} + f_t A_{\text{exp}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь A_{fs}^r и A_{fs}^t — вклад поглощения в спектры отражения и пропускания, h_f — толщина пленки, h_s — толщина подложки. A_{fs}^r и A_{fs}^t выражаются через полное поглощение A_{exp} и через функции коррекции f_r и f_t . Функции коррекции определяются из выражения (1) как

$$\begin{aligned} f_r &= (R_0 - R_{\text{exp}}) / A_{\text{exp}}, \\ f_t &= (T_0 - T_{\text{exp}}) / A_{\text{exp}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Нахождение f_r и f_t представляет собой обратную задачу, сравнимую по сложности с нахождением оптических констант пленки. Ее решение в прямом виде является некорректной задачей в силу неоднозначности связи коэффициентов

отражения и пропускания пленки на подложке с оптическими константами пленки.

Для нахождения функций коррекции f_r и f_t измеренных спектров использовался подход, основанный на численном моделировании. Подход заключается в том, что сначала рассчитываются спектры модели пленки на подложке. При этом и пленка, и подложка обладают поглощением. Модель строится таким образом, чтобы спектры модели пленки на подложке приблизительно соответствовали экспериментальным спектрам. Как показано в работах [11, 12], точного соответствия спектров не требуется: достаточно качественного совпадения. В модель закладываются найденная из экспериментального спектра толщина пленки h_f , среднее значение ее показателя преломления $\langle n \rangle$, поглощение в тех спектральных диапазонах, где оно наблюдается в пленках, а также параметры подложки. Такая модель отвечает реальным спектрам. В работе [10] показано, что при наличии поглощения в пленке функции f_r и f_t слабо зависят от амплитуды и формы спектра поглощения.

Проведем расчет спектров отражения R_{mod} , пропускания T_{mod} и поглощения A_{mod} модели пленки на подложке из кремния. Также проведем расчет спектров отражения $R_{0\text{mod}}$ и пропускания $T_{0\text{mod}}$ модели пленки на подложке для случая, когда в них отсутствует поглощение. Далее рассчитаем функции коррекции для модели

$$\begin{aligned} f_{r,\text{mod}} &= (R_{0\text{mod}} - R_{\text{mod}}) / A_{\text{mod}}, \\ f_{t,\text{mod}} &= (T_{0\text{mod}} - T_{\text{mod}}) / A_{\text{mod}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $R_{0\text{mod}}$ и $T_{0\text{mod}}$ рассчитываются в предположении отсутствия поглощения в подложке и в пленке. R_{mod} и T_{mod} рассчитываются в предположении наличия поглощения в подложке и в пленке.

Используя полученные функции коррекции для моделей, проводится коррекция экспериментальных спектров по уравнениям (1) с использованием уравнений (3). Рассматривая отличающиеся по поглощению модели пленок, можно оценить погрешность коррекции, сравнив численные значения функций коррекции. Окончательно для нахождения откорректированных на поглощение спектров отражения и пропускания используются уравнения

$$\begin{aligned} R_{\text{corr}} &= R_{\text{exp}} + f_{r,\text{mod}} A_{\text{exp}}, \\ T_{\text{corr}} &= T_{\text{exp}} + f_{t,\text{mod}} A_{\text{exp}}. \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 2а приведены полученные в натурном эксперименте спектры пропускания T_{exp} , отражения R_{exp} и поглощения A_{exp} пленки $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ на подложке из кремния. На рис. 2б приведены найденные спектры пропускания T_{corr} и отражения R_{corr} этой пленки, скорректированные на поглощение в пленке и в подложке по методу, представленному в работе [12].

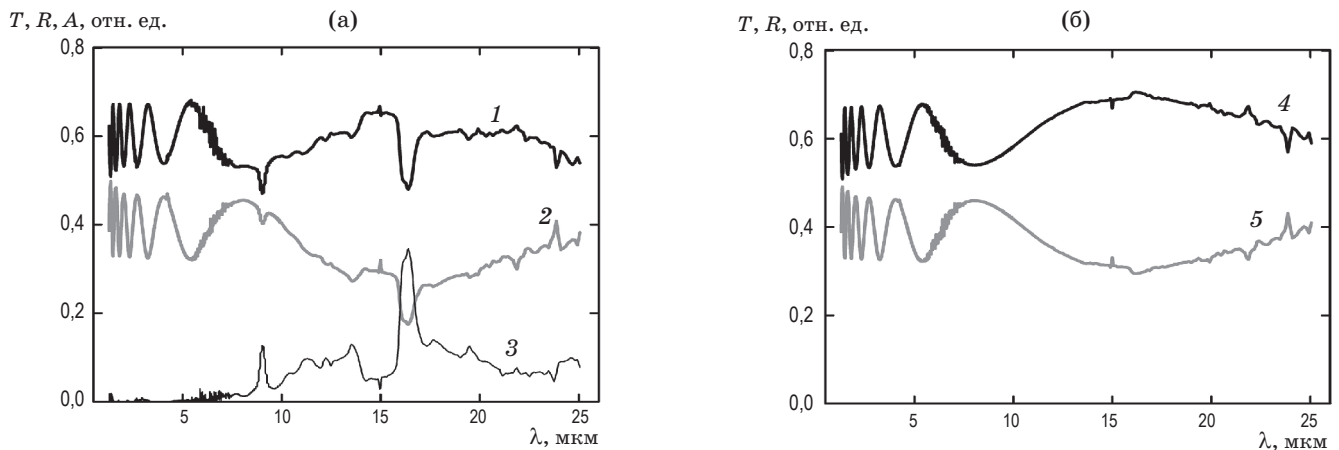


Рис. 2. Экспериментальные спектры (а) и спектры с коррекцией на поглощение (б). 1, 4 — пропускание, 2, 5 — отражение, 3 — поглощение.

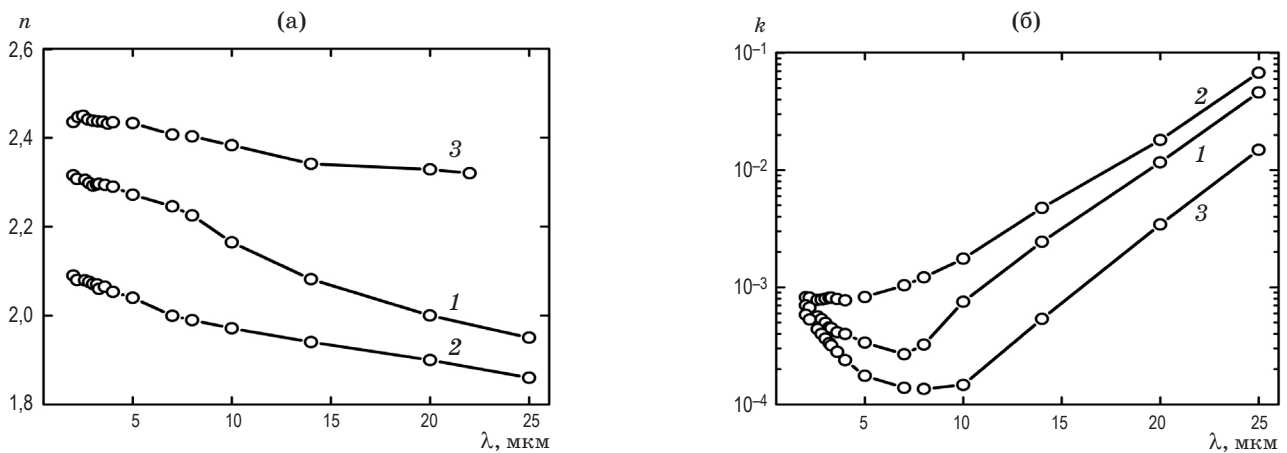


Рис. 3. Спектральные зависимости показателя преломления (а) и показателя экстинкции (б) пленок ZnS_{0,5}Se_{0,5} (1), ZnS (2), ZnSe (3).

Свободные от поглощения спектры пленок были использованы для нахождения показателей преломления известными методами по разработанным программам [12]. Полученные данные позволили на следующем этапе рассчитать дисперсионную зависимость коэффициента экстинкции исследуемой пленки в спектральном диапазоне от 2 до 25 мкм.

Результаты расчета дисперсионных зависимостей оптических констант пленки ZnS_{0,5}Se_{0,5} представлены на рис. 3. На этом же рисунке для сравнения приведены дисперсионные зависимости оптических констант пленок ZnS и ZnSe, полученные нами ранее [1].

ОПТИЧЕСКИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ФИЛЬТРЫ

С применением исследованных пленок были спроектированы и изготовлены интерференционные оптические фильтры: полосовой фильтр с пропу-

сканием в диапазоне от 8 до 12 мкм и узкополосный фильтр с максимальным пропусканием на длине волны $\lambda_{\max} = 10,56$ мкм и полушириной $\Delta\lambda_{0,5T_{\max}} = 140$ нм. Подобные полосовые фильтры применяются, например, в тепловизионных приборах, работающих в окне прозрачности атмосферы 8–12 мкм. Узкополосные фильтры используются в NDIR-сенсорах — ИК абсорбционных газовых датчиках. В частности, фильтр с $\lambda_{\max} = 10,56$ мкм применяется в газоанализаторах для детектирования элегаза — гексафторида серы (SF₆).

Структуры интерференционных покрытий фильтров в виде профиля показателя преломления приведены на рис. 4, где d — геометрическая толщина.

В структуре тонкопленочного многослойного покрытия полосового фильтра 8–12 мкм были использованы пленки PbTe ($n = 5,4$) и ZnS_{0,5}Se_{0,5} ($n = 2,25$). Блокирующее коротковолновое покрытие (рис. 4а) этого фильтра состоит из 27-ти слоев суммарной толщиной 10,71 мкм, блокирующее

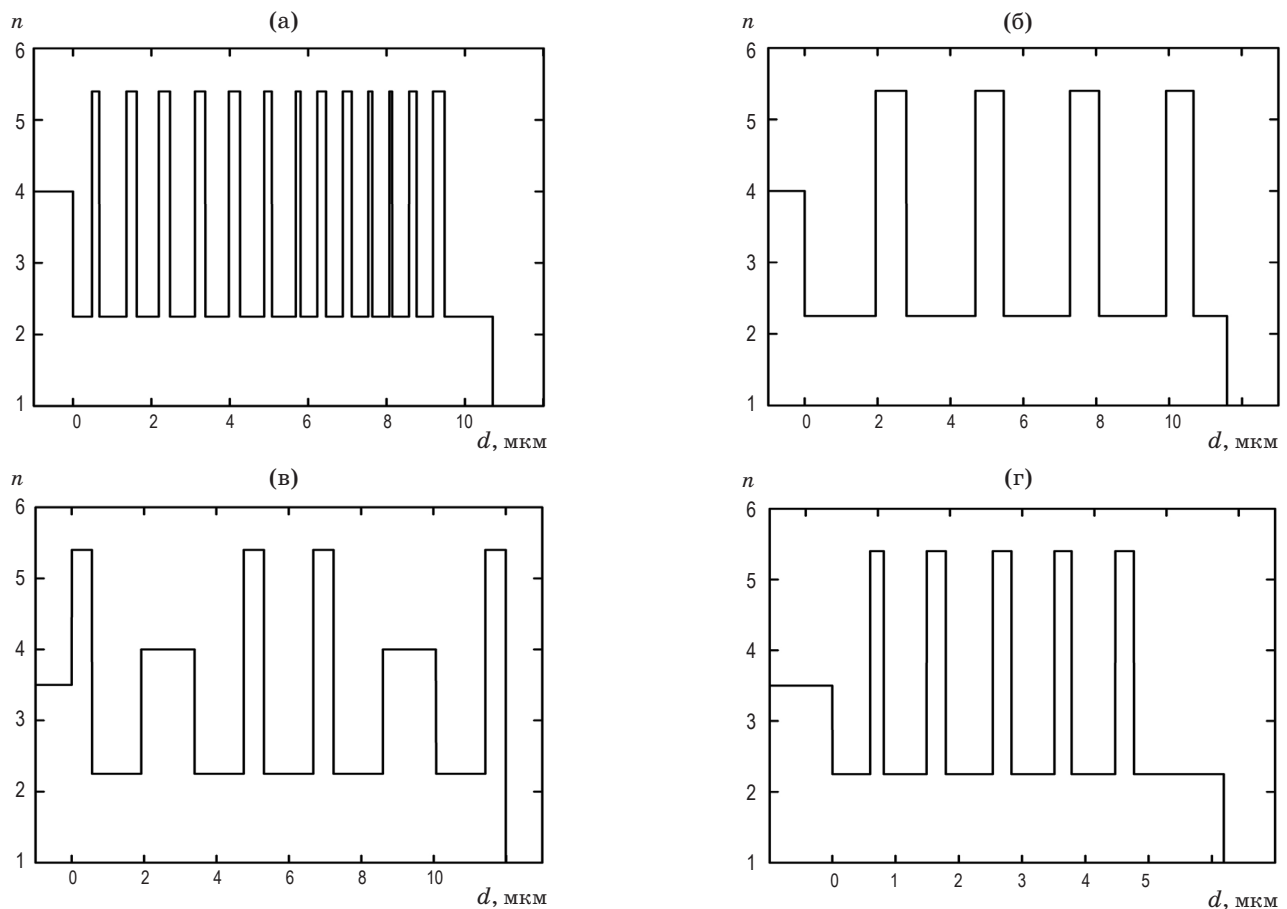


Рис. 4. Топологии структур оптических покрытий полосового фильтра 8–12 мкм (а, б) и узкополосного фильтра с $\lambda_{\text{max}} = 10,56$ мкм (в, г).

длинноволновое покрытие (рис. 4б) — из 9-ти слоев суммарной толщиной 11,59 мкм. Подложка — монокристаллический германий.

Узкополосный фильтр с $\lambda_{\text{max}} = 10,56$ мкм был изготовлен также с использованием пленок PbTe и $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$, а резонансные (разделительные) слои в структуре — из Ge ($n = 4,0$). В этом случае использовалась подложка из монокристаллического кремния. Суммарная толщина покрытия 11,99 мкм (рис. 4в). На обратную сторону подложки было нанесено блокирующее коротковолновое 11-ти слойное покрытие с суммарной толщиной 6,19 мкм (рис. 4г).

На рис. 5 представлены спектральные характеристики пропускания изготовленных ИК фильтров.

Отметим, что механические напряжения в подобного рода ИК тонкопленочных многослойных структурах, где слои имеют толщину порядка микрометра и более, оказывают существенное влияние на свойства пленок и характеристики оптических покрытий в целом.

Применительно к рассматриваемым в работе покрытиям, сложностей, связанных с механиче-

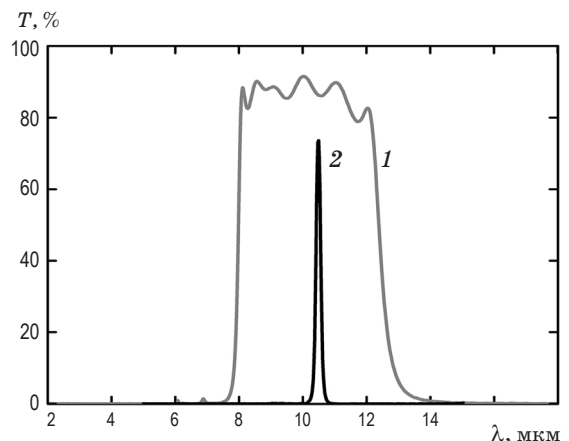


Рис. 5. Спектры пропускания изготовленных полосового фильтра 8–12 мкм (1) и узкополосного фильтра с $\lambda_{\text{max}} = 10,56$ мкм (2).

скими напряжениям в слоях, обнаружено не было. По всей видимости, напряжения, возникающие в слоях $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ и Ge, компенсируются в относительно мягких слоях PbTe. Результаты экспериментов свидетельствуют, что подобные покрытия

выдерживают воздействия пониженной и повышенной температур среды от -200 до 150 °C без нарушения целостности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы структурные и оптические свойства пленок нового пленкообразующего материала — твердого раствора $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$. Рассчитаны дисперсионные зависимости оптических констант — показателя преломления и коэффициента экстинкции исследованных пленок в спектральном диапазоне от 2 до 25 мкм. Установлено, что

значение показателя преломления исследованной пленки находится между значениями показателей преломления пленок ZnS и ZnSe .

Отсутствие линий поглощения в широком рабочем диапазоне спектра позволяет успешно использовать пленки $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ для изготовления тонкопленочных оптических покрытий и интерференционных фильтров для ближнего и среднего инфракрасных диапазонов спектра.

Приведены примеры практической реализации многослойных инфракрасных интерференционных покрытий с использованием исследованных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kotlikov E.N., Ivanov V.A., Tropin A.N. Film's forming materials for THz spectral range purposes // Progress in Electromagnetics. Research Symp. PIERS 2010 in Cambridge, USA. 2010. Draft abstracts. P. 88.
2. Hawkins G., Sherwood R., Djotni K. Mid-infrared filters for astronomical and remote sensing instrumentation // Advances in Optical Thin Films III. Proc. SPIE. 2008. V. 7101. P. 710114-1–710114-15.
3. Тарасов В.В., Якушенков Ю.Г. Современное состояние и перспективы развития зарубежных тепловизионных систем // Научно-техн. вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. № 3(85). С. 1–13.
4. Котликов Е.Н., Иванов В.А., Прокашев В.Н. и др. Исследование оптических свойств пленок германия в средней ИК области спектра // Опт. спектр. 2010. Т. 108. № 6. С. 1003–1006.
5. Тропин А.Н. Пленкообразующие материалы для тонкослойных оптических покрытий: новые задачи и перспективы (обзор) // Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4. № 2. С. 206–211.
6. Netterfield R.P. Refractive indices of zinc sulfide and criolite in multilayer stacks // Appl. Opt. 1976. V. 15 № 8. P. 1969–1973.
7. Castiblanco R., Vargas J., Morales J., et al. Determination of the optical properties of ZnSe thin films using the transfer matrix method // J. Phys.: Conf. Series. 2014. V. 480. P. 012025-1–6.
8. Chin T.N., O'Neill O.B., Houser P.E. Growth and structure of electron-beam evaporated ZnS films // Application of Surface Sci. 1982. № 11/12. P. 553–562.
9. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 168 с.
10. Котликов Е.Н. Спектрофотометрический метод определения оптических констант материалов // Оптический журнал. 2016. Т. 83. № 2. С. 61–67.
11. Котликов Е.Н., Юрковец Е.В. Метод определения оптических констант поглощающих пленок. Подложки без поглощения // Оптический журнал. 2018. Т. 85. № 1. С. 59–64.
12. 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.