УДК 681.7.02

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ – ЦИРКОНАТА ГАДОЛИНИЯ И ЦИРКОНАТА ЛЮТЕЦИЯ – ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

© 2007 г. **М. Ф. Васильева**[*]; **А. К. Герасюк**[*]; **А. И. Гоев**[*], доктор техн. наук;
В. В. Кириленко[**], доктор техн. наук; **А. В. Ноздрачев**[***], канд. техн. наук;
В. В. Потелов[*], канд. техн. наук; **Б. Н. Сеник**[*], канд. техн. наук; **А. Б. Сухачев**[*], канд. техн. наук

[*] ОАО "Красногорский завод им. С.А. Зверева", г. Красногорск, Московская обл.

[**] НТЦ "Спектр" РАН и АИН РФ, Москва

[***] Счетная палата РФ, Москва

Качественный уровень оптико-электронных приборов и комплексов во многом зависит от используемых в оптических системах просветляющих, отражающих, спектроделительных и других видов покрытий. Перспектива промышленного освоения покрытий нового поколения – градиентных оптических покрытий и толстых коррекционных слоев, способных изменять ход лучей в оптической среде, требует синтеза новых пленкообразующих материалов. Разработанные НТЦ "Спектр" РАН и АИН РФ и апробированные на предприятии ОАО " Красногорский завод им. С.А. Зверева" покрытия могут быть рекомендованы для решения вышеуказанных задач.

Оптические покрытия, изготовленные с применением цирконата гадолиния ($Gd_2Zr_2O_7$) и цирконата лютеция ($Lu_2Zr_2O_7$), отличаются улучшенными оптическими параметрами по сравнению со стандартными, а также обладают высокой механической, лучевой и термической стойкостью.

Коды OCIS: 160.0160, 3130.0310.

Поступила в редакцию 25.01.2007.

Современная технология изготовления вакуумных тонкопленочных покрытий это сложный физико-химический процесс, функционирование которого определяется многими факторами, в том числе

– давлением остаточных газов в вакуумной камере,

– температурой подложки,

– скоростью нанесения слоя,

– составом и качеством пленкообразующих материалов.

Первые три условия целиком зависят от качества работы вакуумного оборудования, и при достаточной стабильности работы этого оборудования (например, в условиях промышленного производства) на первое место выходит фактор состава и качества пленкообразующих материалов.

Известно, что одно из ведущих мест среди веществ, используемых в тонкопленочной технологии, занимают оксиды металлов, так как они не поглощают излучение в широком спектральном диапазоне, обладают высоким показателем преломления, имеют высокую лучевую прочность, повышенную адгезию к подложке, высокую механическую и химическую стойкости [1, 2]. Однако получение покрытий из таких материалов связано с определенными трудностями, так как в большинстве случаев оксиды металлов испаряются с диссоциацией, интенсивно взаимодействуют с материалом испарителя, имеют фазовые переходы и т. д. [3, 4].

С целью стабилизации и повышения оптико-эксплутационных характеристик оптических покрытий представляет интерес создание композиционных материалов на основе соединений оксидов металлов (М) с редкоземельными элементами (РЗЭ). Свойства подобных соединений в значительной мере зависят от состава и концентрации составляющих компонентов.

Работа по поиску и созданию нового поколения пленкообразующих материалов, отвечающих уровню современных высоких технологий, была проведена Научно-технологическим центром "Спектр" РАН и АИН РФ [5] совместно с ОАО "Красногорский завод им. С.А. Зверева". В результате выполненных работ были получены новые пленкообразующие материалы, полностью отвечающие современным технологиям промышленного производства. В настоящей статье представлены результаты разработок, апробирования и практического использования новых пленкообразующих материалов на основе диоксида циркония ZrO_2 как материала, представляющего наибольший интерес для варьирования различных свойств и параметров оптических покрытий.

Диоксид циркония ZrO_2 принадлежит к наиболее тугоплавким (температура плавления 2700 °С) и труднолетучим (давление пара при 2667 °С 5,8 Н/м^2) соединениям. В виде тонких пленок этот материал получают электронно-лучевым испарением или ион-

но-плазменным распылением [6]. Двуокись циркония прозрачна в спектральном диапазоне 0,34–12,0 мкм [7], по другим данным [1] – в диапазоне 0,25–7,0 мкм.

Показатель преломления пленок ZrO_2 в зависимости от условий изготовления колеблется в интервале 1,8–2,1 [2], относительная плотность невелика и сильно зависит от температуры подложки. Так, по некоторым данным [8], при $T = 30$ °С плотность пленок ZrO_2 составляет 0,67 г/см^2, при $T = 300$ °С она возрастает до 0,82 г/см^2. Показатель преломления пленок ZrO_2 увеличивается с уменьшением давления в вакуумной камере и с увеличением скорости конденсации при постоянном давлении [1].

Существенным недостатком двуокиси циркония при изготовлении из нее тонких пленок является неоднородность показателя преломления по толщине, что обусловлено структурными несовершенствами [9].

Необходимо отметить, что длинноволновая граница прозрачности пленок ZrO_2 $\lambda = 12{,}0$ мкм относится к пленкам толщиной не более 0,6–0,8 мкм [1, 5, 7]. У пленок толщиной 1,5–2,0 мкм из-за потерь излучения на поглощение и рассеяние длинноволновая граница прозрачности находится в области $\lambda \le 7{,}0$–$8{,}0$ мкм.

Пленкам ZrO_2 свойственны внутренние напряжения растяжения, достигающие значений 200–300 кг/см^2. Область использования ZrO_2 – многослойные оптические конструкции в диапазоне 0,3–2,0 мкм, а также просветление видимой и ближней ИК областей спектра до 6,0–7,0 мкм [8].

Материал ZrO_2 был взят разработчиками НТЦ “Спектр” РАН и АИН РФ за основу для создания композиционных сложнооксидных систем типа оксид М + оксид РЗЭ (соединения $ZrO_2 + Gd_2O_3$, $ZrO_2 + Lu_2O_3$). В результате были получены новые материалы:

– цирконат гадолиния ($Gd_2Zr_2O_7$),

– цирконат лютеция ($Lu_2Zr_2O_7$).

В процессе синтезирования новых материалов разработчиками было отмечено [10], что в зависимости от заполнения *f*-оболочки РЗЭ наблюдается изменение прочностных характеристик и адгезии оптических пленок, изготовленных из смесей М+РЗЭ. Так, взаимодействие ZrO_2 с оксидом РЗЭ (Gd_2O_3, Lu_2O_3) приводит к повышению прочностных характеристик покрытий [11]. Добавки оксидов РЗЭ к ZrO_2 расширяют границы прозрачности в УФ области, в частности, для чистого ZrO_2 $\lambda_{гр} = 0{,}34$ мкм, а для $Lu_2Zr_2O_7$ – 0,28–0,31 мкм [9, 12, 13].

Одной из важнейших характеристик, обуславливающих возможность применения пленкообразующих материалов для оптических покрытий в ИК диапазоне, является граница максимального пропускания. Для чистого оксида циркония она составляет 12 мкм, а для систем цирконатов лютеция и гадолиния доходит до 14 мкм [2]. Как показали исследования разработчиков [4, 5], среди оксидов РЗЭ наибольшее значение энергии связи металл–кислород имеют оксиды лютеция и гадолиния. В сочетании их с диоксидом циркония покрытия на их основе обладают повышенной лучевой и механической прочностью, климатической стойкостью и более широкой областью пропускания [4]. Физико-химические характеристики соединений [5] представлены в табл. 1.

Получение покрытий из новых пленкообразующих материалов $Lu_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_2O_7$ проводилось на вакуумных установках ВУ-1А, ВУ-2М методом электронно-лучевого испарения. Давление в вакуумной камере регулировалось в пределах $(2–5)\times10^{-5}$ Па, ток эмиссии 80–90 мА. Основные параметры технологического процесса нанесения покрытия приведены в табл. 2.

Толщина полученных пленок порядка 1 мкм, расстояние от испарителя до образца примерно 300 мм. Механическая прочность определялась с помощью прибора СМ-55 в соответствии с требованиями

Таблица 1. Физико-химические характеристики соединений $Gd_2Zr_2O_7$, $Lu_2Zr_2O_7$

РЗЭ	Плотность, г/см^3	Температура плавления, °С	Микротвердость	Коэффициент линейно-температурного расширения $\alpha\times10^6$, град$^{-1}$ (20–900 °С))
Gd	6,69	2450	1450	11,519
Lu	7,50	2520	1450	10,025

Таблица 2. Основные параметры технологического процесса нанесения покрытия

Оборудование	Способ нанесения покрытий	ПОМ	Режимы нанесения покрытия		
			Ток эмиссии, мА	Давление, мм рт ст	Скорость нм/мин
ВУ-1А, ВУ-2М	ЭЛИ	$Gd_2Zr_2O_7$	80–90	4×10^{-5}	30–45
ВУ-1А, ВУ-2М	ЭЛИ	$Lu_2Zr_2O_7$	80–90	4×10^{-5}	40–50
ВУ-1А, ВУ-2М	ЭЛИ	ZrO_2	80–90	4×10^{-5}	40–50

Примечание: ЭЛИ – электронно-лучевое испарение, ПОМ – пленкообразующий материал.

ОСТ 3-1901-95. Все полученные пленки относятся к I группе прочности и при испытаниях на истирание выдерживают более 2000 оборотов.

Следует отметить высокое качество таблетирования новых материалов. Материалы $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_3$ поставляются в виде таблеток с габаритами по желанию заказчика (в нашем случае диаметром 15–20 мм и высотой 8–12 мм).

Свойства таблетированных материалов [4, 5] представлены в табл. 3.

Материал в таблетках испаряется плавно и мягко без разбрызгивания и расколов, что позволяет спокойно использовать его в традиционных технологических процессах.

Определены спектральные характеристики пропускания пленок, и на их основе вычислены показатели преломления и поглощения новых материалов (см. табл. 4 и 5).

Как видно из табл. 4 и 5, показатель преломления покрытий из $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$ снижается в ИК диапазоне, а показатель поглощения ничтожно мал во всем исследуемом спектре.

Спектральные зависимости коэффициента пропускания покрытия из $Gd_2Zr_2O_7$ для трех различных образцов приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, разброс коэффициента пропускания для трех образцов во всем спектральном диапазоне не превышает 4,5%.

Спектральные зависимости пропускания покрытий из стандартного ZrO_2 и новых пленкообразующих материалов $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$ приведены на рис. 2 и 3 соответственно.

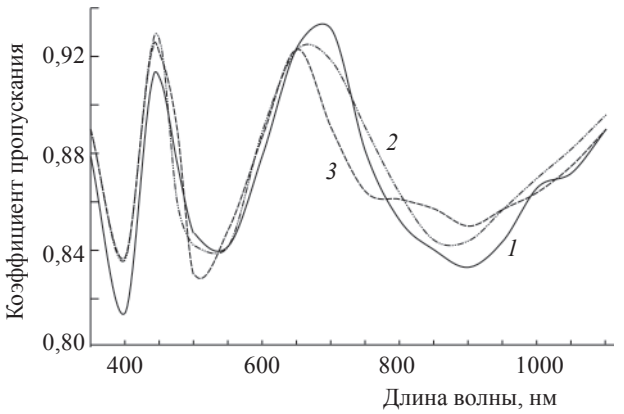


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента пропускания образцов с покрытием из $Gd_2Zr_2O_7$ толщиной 1,55 (*1*), 2,53 (*2*) и 3,5 мкм (*3*).

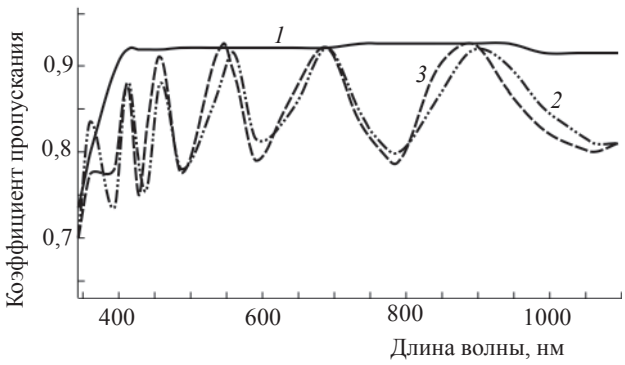


Рис. 2. Спектральные зависимости пропускания покрытий из стандартного ZrO_2 и нового пленкообразующего материала $Gd_2Zr_2O_7$. *1* – стекло К8, *2* – ZrO_2, *3* – $Gd_2Zr_2O_7$.

Таблица 3. Свойства таблетированных материалов

Влажность массы, %	Режим обжига		Плотность, кг/м^3	Открытая пористость	Линейная усадка
	Температура, °С	Время, ч			
$Gd_2Zr_2O_7$					
6–7	1300–1450	2	4200–4400	30–35	1,6–3
$Lu_2Zr_2O_7$					
10	1400–1450	2	4900–5400	30–31	—

Таблица 4. Зависимости показателя преломления и показателя поглощения от длины волны для покрытия из $Gd_2Zr_2O_7$

Длина волны, мкм	0,38	0,43	0,50	0,58	0,74	1,00	1,10
Показатель преломления	1,90	1,90	1,85	1,85	1,83	1,82	1,81
Показатель поглощения	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

Таблица 5. Зависимости показателя преломления и показателя поглощения от длины волны для покрытия из $Lu_2Zr_2O_7$

Длина волны, мкм	0,38	0,40	0,46	0,54	0,68	0,86	1,10
Показатель преломления	1,94	1,93	1,92	1,92	1,91	1,88	1,86
Показатель поглощения	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

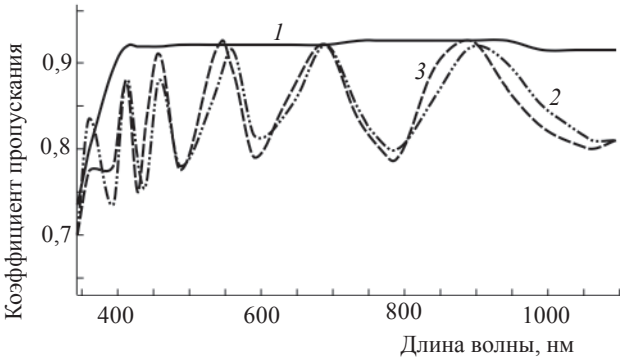


Рис. 3. Спектральные зависимости пропускания покрытий из стандартного ZrO_2 и нового пленкообразующего материала $Lu_2Zr_2O_7$. *1* – стекло К8, *2* – ZrO_2, *3* – $Lu_2Zr_2O_7$.

В условиях промышленного производства на установках ВУ-1А, ВУ-2М были проверены стабильность и воспроизводимость технических процессов испарения $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$. Спектральные характеристики пропускания образцов пленок на стекле К8 нескольких процессов испарения представлены на рис. 4 и 5.

Таким образом, пленки $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$ сохраняют стабильные спектральные параметры и высокую воспроизводимость в условиях промышленного производства.

Главным прогнозируемым качеством новых сложнооксидных композиционных материалов является повышенная (по сравнению со стандартным ZrO_2) лазерная прочность покрытий. С целью проверки этого прогноза в ОАО "Красногорский завод им. С.А. Зверева" были изготовлены просветляющие и светоделительные лазерные покрытия из материалов $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$ и SiO_2. Конструкции светоделительных и просветляющих покрытий выбирались в соответствии с рекомендациями нормативно-технической документации ОСТ 3-6186-86 и ОСТ 3-1901-85. Конструкция просветляющего покрытия имеет вид HL, где H – слой с высоким показателем преломления ($Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$) и оптической толщиной $0{,}44\lambda_0$, L – слой материала с низким показателем преломления (оксид кремния SiO_2) и оптической толщиной $1{,}24\lambda_0$, где $\lambda_0 = 1064$ нм – рабочая длина лазерного излучения.

Конструкция светоделительного покрытия имеет вид HL…HLL, где H – слой $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$ с оптической толщиной, равной $1/4\lambda_0$; L – слой SiO_2 с оптической толщиной, равной $1/4\lambda_0$, выполняющий функции как рабочего слоя в покрытии, так и защитного на границе воздух–покрытие. Покрытия для силовой оптики наносились на детали, прошедшие специальную обработку – глубокую шлифовку–полировку. Основные параметры технологического процесса изготовления покрытий представлены в табл. 2.

Оксид кремния SiO_2, как материал с низким показателем преломления, наносился в соответствии с нормами ОСТ 3 6186-86. По пленкам диоксида кремния существует обширная библиография [1, 6, 7, 14]. Испаряют двуокись кремния при температуре 1250–1700 °С, причем такая температура относится к небольшой группе оксидов, которые в парообразном состоянии диссоциируют лишь незначительно, т. е. имеют молекулярный состав пара. Все получаемые пленки диоксида кремния, как правило, рентгеноаморфны, поэтому потери излучения на рассеяние в них довольно малы. Двуокись кремния в виде тонких пленок прозрачна в спектральном диапазоне 0,2–8,0 мкм [7].

Пленкам диоксида кремния свойственны внутренние напряжения сжатия, равные 250–300 кг/см^2. При напуске в вакуумную камеру воздуха или кислорода значения напряжений резко возрастают, поэтому напуск газов не проводят.

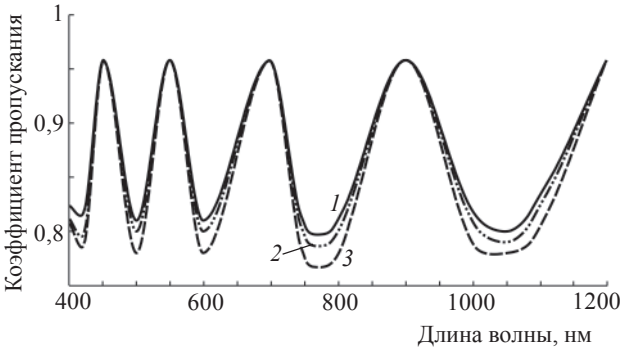


Рис. 4. Спектральные характеристики пропускания образцов пленок $Lu_2Zr_2O_7$ на стекле К8 для одного (*1*), двух (*2*) и трех (*3*) процессов.

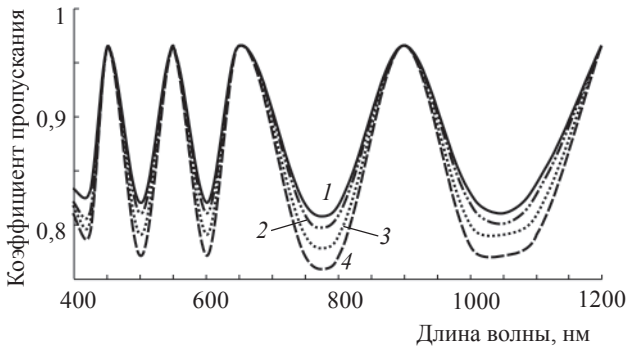


Рис. 5. Спектральные характеристики пропускания образцов пленок $Gd_2Zr_2O_7$ на стекле К8 для одного (*1*), двух (*2*), трех (*3*) и четырех (4) процессов.

Покрытие наносилось не только на изготовленные детали, но и на образцы-свидетели, по которым проводились измерения оптических характеристик, определение механической прочности и влагостойкости покрытий.

Механическая прочность, проверенная на приборе СМ-55, соответствует I группе по ОСТ 3-1901-85.

Лазерная прочность различных типов покрытий измерялась по ОСТ 3-5626-82 с использованием многомодового лазера, при диаметре зоны облучения 0,7 ± 0,1 мм и длительности импульса 4×10^{-8} с. Светоделительные и просветляющие покрытия, полученные электронно-лучевым испарением в вакууме двуокиси циркония (в нашем случае цирконаты гадолиния и лютеция) и двуокиси кремния, должны иметь лазерную прочность не менее 20 ± 4 Дж/см^2.

Метод контроля лазерной прочности оптических покрытий основан на способности деталей выдерживать без разрушения кратковременное воздействие лазерного излучения заданной плотности энергии. Номинальная энергия в импульсе генерации при длительности импульса 50 ± 10 нс составляет 4,0 ± 0,5 Дж, рабочая длина излучения 1,06 мкм, частота повторения вспышек в режиме "однократно" – интервал произвольный, но не менее 1 мин.

Измерения проводились в нормальных климатических условиях. Относительная погрешность определения плотности лазерного излучения $\Delta = \pm 20\%$. Результаты измерений лучевой прочности представлены в табл. 6.

Анализируя данные табл. 6, следует отметить, что все типы покрытий, полученных с применением цирконатов гадолиния и лютеция, обладают повышенной лазерной прочностью по сравнению со стандартными. В среднем повышение лазерной прочности составляет 70%, а в отдельных случаях доходит до 130%. Широкое использование новых пленкообразующих материалов в изготовлении оптических покрытий может явиться основой создания современной оптической элементной базы для приборов силовой оптики.

Таблица 6. Результаты измерений лучевой прочности покрытий разных типов

ПОМ	Тип покрытия	Лучевая прочность, Дж/см^2
	Новые типы покрытий	
$Gd_2Zr_2O_7$	Просветляющее	110
$Gd_2Zr_2O_7$	Просветляющее	90
$Lu_2Zr_2O_7$	Просветляющее	100
$Gd_2Zr_2O_7$	Светоделительное 3-слойное	90
$Lu_2Zr_2O_7$	Светоделительное 3-слойное	100
$Gd_2Zr_2O_7$	Светоделительное 5-слойное	90
$Lu_2Zr_2O_7$	Светоделительное 5-слойное	100
$Gd_2Zr_2O_7$	Светоделительное 7-слойное	90
$Lu_2Zr_2O_7$	Светоделительное 7-слойное	90
	Традиционные серийные покрытия	
ZrO_2	Просветляющее	50
ZrO_2	Светоделительное 3-слойное	50
ZrO_2	Светоделительное 7-слойное	50

Заключение

По результатам проведенных работ следует отметить, что разработанные и созданные Научно-технологическим центром "Спектр" РАН и АИН РФ новые пленкообразующие материалы цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ и цирконат лютеция $Lu_2Zr_2O_7$ полностью отвечают требованиям современных высоких технологий.

Исследования и апробирование новых пленкообразующих материалов, проведенные ОАО "Красногорский завод им. С.А. Зверева", показали, что оптические пленки, полученные из $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$, обладают высокой прозрачностью в широком спектральном интервале, значительным диапазоном показателей преломления, высокой коррозийной и механической стойкостью, повышенной адгезией к рабочей поверхности, стабильностью свойств, улучшенными эксплуатационными характеристиками и увеличенным запасом лучевой прочности для мощных лазерных систем, работающих в ближнем инфракрасном диапазоне спектра.

Использование указанных материалов в синтезе оптических покрытий прецизионных спектроделительных призменных модулей, работающих одновременно в видимой области спектра и на рабочих длинах волн лазерных излучателей $\lambda = 0{,}905$ и 1,064 мкм, позволило обеспечить промышленное серийное освоение целой гаммы лазерных целеуказателей-дальномеров для высокоточных артиллерийских систем, лазерных биноклей-дальномеров ЛДБ 7×40 и других изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фурман Ш.А.* Тонкослойные оптические покрытия. Л.: Машиностроение, 1977. С. 260–280.
2. *Ионов С.П., Алиханян А.С., Орловский В.П.* Относительный химический потенциал (ОХП) атома циркония в молекулах и кристаллах // ДАН. 1994. Т. 336. № 2. С. 206–208.
3. *Ионов С.П., Алиханян А.С., Суханова Г.Е. и Кириленко В.В.* // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1149–1153.
4. *Марушкин К.Н., Алиханян А.С., Орловский В.П.* Термодинамические свойства оксидов циркония, гафния

и иттрия // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. № 8. С. 2071–2077.

5. Отчет по НИР “Фундаментальные и поисковые исследования по созданию новых пленкообразующих материалов на основе сложных оксидов и фторидов металлов для вакуумного напыления”. М.: НТЦ “Спектр” РАН и АИН РФ, 2003.
6. *Холланд Л.* Нанесение тонких пленок в вакууме. М.: Госэнергоиздат, 1965. С. 525–581.
7. *Риттер Э.* Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений // Физика тонких пленок. М.: Мир, 1978. Т. 8. С. 60–70.
8. Справочник технолога-оптика / Под ред. Кузнецова С.М., Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. 307 с.
9. *Pulker H.K.* Characterization of optical thin films // Appl. Opt. 1979. V. 12. № 12. P. 1969–1977.
10. *Яковлев П.П., Мешков Б.Б.* Проектирование интерференционных покрытий. М.: Машиностроение, 1987. 192 с.
11. *Кржижановская В.А., Щербакова Л.Г., Келер Э.К., Глушкова В.Б.* О механизме взаимодействия Lu_2O_3 и ZrO_2 // Изв. АН СССР Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 536–539.
12. Лучевая прочность диэлектрических покрытий оптических элементов мощных твердотельных лазеров. Ч. 2 Обзор № 5073. М.: ЦНИИИ информации и ТЭИ, 1990 (составитель Свечников М.Б.).
13. *Tagechi Hideki, Takahashi Yusuzi, Matasimo Cujo, Jap. J.* // Appl. Phys. 1980. V. 19. № 1. P. 1417–1418.
14. *Ackerman R.J., Thorn R.* Vaporization of oxides // Progr. Ceram. Sci. 1961. V. 1. P. 39–43.